

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-500950

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月27日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 7 C 43/12		7419-4H	C 0 7 C 43/12
B 0 1 D 12/00		9344-4D	B 0 1 D 12/00
C 0 7 C 41/18		7419-4H	C 0 7 C 41/18
59/135		2115-4H	59/135
69/708		9279-4H	69/708

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-530369  
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995) 5月15日  
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996) 11月20日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 5 / 0 6 1 1 0  
 (87) 国際公開番号 W O 9 5 / 3 2 1 7 4  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995) 11月30日  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 2 4 6 , 9 6 2  
 (32) 優先日 1994年5月20日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 4 4 0 , 4 5 0  
 (32) 優先日 1995年5月12日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユフ  
 ァクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
 クス 33427, スリーエム センター (番  
 地なし)  
 (72) 発明者 ムーア, ジョージ ジー. アイ.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
 クス 33427 (番地なし)  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ω-ヒドロフルオロアルキルエーテル類、その前駆物質のカルボン酸類と誘導体およびそれらの製造方法と用途

(57) 【要約】

通常液状のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物  
 (およびその選択された混合物) は、1個以上のエーテ  
 ルの酸素原子が挿入された、炭素原子の飽和フルフルオ  
 ロ脂肪族連鎖を有している。これらの化合物は、例え  
 ば、対応するフルオロアルキルエーテルカルボン酸を脱  
 炭酸することによって製造することができ、そして例え  
 洗浄および乾燥の用途に有用である。

## 【特許請求の範囲】

1. 一般式： $X-R_f-O-(R_f'-O)_n-R_f''-H$

(式中、Hは第一級水素原子であり、

Xはフッ素原子、第一級水素原子または第一級塩素原子であり、

nは0～7の整数であり、そして

$R_f$ 、 $R_f'$  および  $R_f''$  は独立して、直鎖または分枝鎖で未置換のペルフルオロアルキレン基、直鎖または分枝鎖のペルフルオロアルキルもしくはペルフルオロシクロアルキルで置換されたペルフルオロアルキレン基、およびエーテルの酸素を含有する部分で置換された直鎖または分枝鎖のペルフルオロアルキレン基からなる群から選択された、

但し、XがHまたはClの場合、 $R_f$ は1～18個の連鎖炭素原子を有し、 $R_f'$  は1～12個の連鎖炭素原子を有しそして  $R_f''$  は2～12個の連鎖炭素原子を有し、

さらにXがFの場合、 $R_f$ は少なくとも4個の連鎖炭素原子を有し、 $R_f'$  は1個以上の連鎖原子を有し、そして  $R_f''$  は2個以上の連鎖炭素原子を有する)

で表される、通常液条のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物。

2. 一般式： $X-R_f-O-(R_f'-O)_n-R_f''-H$

(式中、Hは第一級水素原子であり、

Xはフッ素原子、第一級水素原子または第一級塩素原子であり、

nは0～7の整数であり、そして

$R_f$ 、 $R_f'$  および  $R_f''$  は独立して、直鎖または分枝鎖で未置換のペルフルオロアルキレン基、直鎖または分枝鎖のペルフルオロアルキルもしくはペルフロオロシクアルで置換されたペルフルオロ

アルキレン基、およびエーテルの酸素を含有する部分で置換された直鎖または分枝鎖のペルフルオロアルキル基からなる群から選択され、

但し、XがHまたはClの場合、 $R_f$ は1～18個の連鎖炭素原子を有し、そして  $R_f'$  と  $R_f''$  は各々独立して1～12個の連鎖炭素原子を有し、そして

さらに、XがFの場合、 $R_f$ は少なくとも4個の連鎖炭素原子を有し、そして  $R_f'$  と  $R_f''$  は各々独立して1個以上の連鎖炭素原子を有し、そして

さらにnがゼロの場合、 $R_1$ はペルフルオロシクロアルキルで置換されたペルフルオロアルキレン基である)

で表される、通常液状の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物。

3. 対応する前駆物質のフルオロアルキルエーテルカルボン酸、前記カルボン酸の加水分解可能な誘導体、または前記カルボン酸もしくは前記誘導体に加水分解可能な前駆物質を脱炭酸することを含んでなり、前記脱炭酸が、前記前駆物質のカルボン酸またはエステルと、プロトン性溶媒に無機塩基を溶解した溶液と接触させ、得られた反応混合物を加熱することによって実施される、請求項1記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を製造する方法。

4. 請求の項1記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテルを含んでなる液状組成物に表面を接触させることからなる、表面から水を除く方法。

5. はんだ付けされる部材を、フッ素化液体の蒸気内に浸漬するかまたは包んではんだを溶融させ、次いで該部材を該蒸気体から引き出す蒸気相はんだ付け法において、フッ素化液体として、請求項1記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を少なくとも

1種含んでなる組成物を用いることを含んでなる改良。

6. 1) 請求項1記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を少なくとも1種含んでなる発泡剤混合物、

2) 触媒、および

3) 界面活性剤、

の存在下において、有機ポリイソシアネートと、少なくとも2個の反応性水素原子を含有する高分子量の化合物とを混合する工程を含んでなる発泡プラスチックの製造方法。

7. 物品を、請求項1に記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を少なくとも1種含んでなる組成物と接触させることを含んでなる、物品から汚染物を除去する方法。

8. 請求項1記載の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を少なくとも1種含んでなる組成物を火に加えることを含んでなる消火方法。

9. 少なくとも1個の $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 基を含有する少なくとも1種の化合物を水素ガスと接触させる工程を含んでなり、前記接触を、塩基の溶液および触媒量の少なくとも1種の金属もしくは担持型金属の両者の存在下において、約200℃未満の温度で実施し、前記金属がニッケル、パラジウムおよび白金からなる群から選択される、 $-\text{CF}_2\text{Cl}$ 基を $-\text{CF}_2\text{H}$ 基に変換する方法。

10. 式:  $\text{R}_{f5}-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{Z}$

(式中、 $\text{R}_{f5}$ は1～18個の炭素原子を有する連鎖または分枝類のペルフルオロアルキル基であり、

“b”は少なくとも3の整数であり、そして

Zは、 $\text{COOH}$ ,  $-\text{COOM}_{1/v}$ ,  $-\text{COONH}_4$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $\text{CONRR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m$ ,  $\text{Si}(\text{OR})_3$ および $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ か

らなる群から選択され、これらの基において、Mはアンモニウム基または原子価“V”が1～4の金属原子であり、各Rは独立して、1～14個の炭素原子を有するアルキル基、1～14個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6～10個の環炭素原子を有するアリール基、および1～14個の炭素原子と、1～14個の炭素原子を有するフルオロアルキル基と、6～10個の環炭素原子を有するアリール基とを有するヘテロ原子含有アルキル基からなる群から選択され、そしてmは1～11の整数である)で表される化合物。

11. 式:  $\text{R}_{f1}-(\text{O}-\text{R}_{f1}')_c-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{Z}$

(式中、 $\text{R}_{f1}'$ は1～18個の炭素原子を有する連鎖または分枝類のペルフルオロアルキレン基であり、

$\text{R}_{f1}'$ は1～11個の炭素原子を有する直鎖または分枝鎖のペルフルオロアルキレン基であり、

cは少なくとも1の整数であり、

dは少なくとも3の整数であり、そして

Zは、 $\text{COOH}$ ,  $-\text{COOM}_{1/v}$ ,  $-\text{COONH}_4$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{COF}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $\text{CONRR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{NCO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCOCR}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_m$

$\text{Si}(\text{OR})_3$ および $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$ からなる群から選択され、これらの基において、Mはアンモニウム基または原子価“V”が1～4の金属原子であり、各Rは独立して、1～14個の炭素原子を有するアルキル基、1～14個の炭素原子を有するフルオロアルキル基、6～10個の環炭素原子を有するアリール基、および1～14個の炭素原子と、1～14個の炭素原子を有するフルオロアルキル基と、6～10個の環炭素原子を有するアリール基とを有するヘテロ原子含有アルキル基からなる群から選択され、そしてmは1～11の整数である)で表される化合物。

## 【発明の詳細な説明】

ω-ヒドロフルオロアルキルエーテル類、その前駆物質のカルボン酸類と誘導体およびそれらの製造方法と用途

本発明はω-ヒドロフルオロアルキルエーテル類およびその製造方法と用途に関する。別の態様において、本発明はペルフルオロ（アルコキシアルカン）酸とその誘導体およびその製造方法に関する。また別の態様において、本発明は、その炭化水素アルカン酸またはエステルの類似体を直接フッ素化することによるペルフルオロ（アルコキシアルカン）酸類の製造方法、および例えば前記酸類またはそのアルキルエステル類の脱炭酸を行うことによるω-ヒドロフルオロアルキルエーテル類の製造方法に関する。また別の態様において、本発明は、ペルフルオロ（アルコキシアルカン）酸類とその誘導体の用途に関する。

損傷を受けた成層圏オゾン層について悪いニュースが間断なく報じられているので、クロロフルオロカーボン類(CFC)などのオゾンを減少させる化学物質の生産を工業国が停止する最終期限が、Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layerの関係各国により決定された(Chemical & Engineering News, 1993年11月15日号、12頁、Zurer, P.S., "Looming Ban on Production of CFCs, Halons Spurs Switch to Substitutes"を参照されたい)。

$\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ および $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ のようなCFC 類とハロン類を、代替品または代わりの化合物と方法で置換する研究が進行中である。多くのヒドロフルオロカーボン類("HFC 類")例えば $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ("HFC-134a")が、CFC の代替品として使用されているかまたは提案されている(そしてHFC-134aは"オゾンに対してやさしい"と

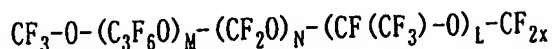
みなされている。Schultz らの米国特許第 5,118,494号を参照されたい)。C & ENの前掲文献が指摘しているように、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ ("HCFC-141b)のようなヒドロクロロフルオロカーボン類("HCFC類")は、損傷を与えるほどではないがこれら代替品は成層圏中に、オゾンを減少させる塩素を運ぶ。他の提案されている代替品は、簡単なω-ヒドロフルオロメチルペルフルオロメチルエーテルすなわち $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{H}$ である(J.L.Adcockら、"Fluorinated Ethers...Anew Family of Halons,

” 1991年CFC Conference Proceedings 1991 年を参照されたい)。他のヒドロフルオロアルキルエーテル（つまりエーテル水素化物）、すなわちフッ素化2-アルコキシプロピオン酸塩を脱炭酸することによって製造されるF〔CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O〕<sub>4</sub>CFHCF<sub>3</sub>は血液乳剤（blood emulsion）として試験されている（Chem. Pharm. Bull., 33巻、1221頁、1985年を参照されたい）。

米国特許第 4,173,654号(Scherer)には、炭化フッ素類が不活性であるため電子機器の冷却剤または漏洩試験流体としての用途が見出され、そして酸素の溶解性が高いその他の化合物が人工代用血液として試験されていることが記載されている。この特許には、特に-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Hのような代謝活性を有する炭化水素部分を有するある種の炭化フッ素“ハイブリッド”物質が記載されている。米国特許第 4,686,024号(Schererら)には、ある種のペルフルオロ環式エーテル類が記載されているが、各種のペルフルオロ化学薬剤が酸素と二酸化炭素の担体として適切であると諸特許に開示されていると記載されている。そして国際特許願公開第W093/11868号(Kaufmanら)には、ある種のクロロフルオロ化学薬剤とそのエマルジョンが各種の酸素輸送用途に、例えば酸素輸送剤すなわち“人工血液”として有用であると記載されている。

各種の炭化フッ素エーテル類とポリエーテル類が記載されている

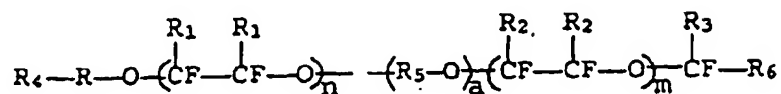
多数の他の特許がある。米国特許第 3,342,875号(selmanら)には、特に、炭化フッ素エーテル酸またはアンモニウム塩のようなエーテル（このエーテルは炭化フッ素エポキシドを重合させることによって得られる）の水素含有誘導体と熱分解することによって製造した特定の“水素改質炭化フッ素エーテル類”〔すなわち“水素でキャップしたポリエーテル類（hydrogen capped polyethers）〕が記載されている。英国の特許第 1,194,431号明細書(Montecatini Edison S.P.A.)には、下記一般式：



〔式中、特に各下付き文字M, NおよびLはゼロまたは1～99の自然数であり、そしてXは水素原子または-COOMe(式中Meは1当量のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である)である〕で表されるある種の過フッ素化エーテル類とポリ

エーテル誘導体（その一例はペンタフルオロジメチルエーテル： $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{H}$ である）が記載されている。

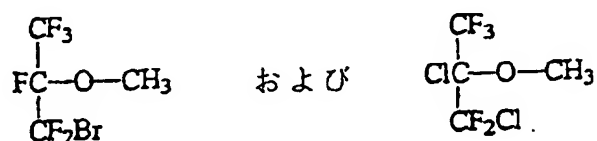
米国特許第 3, 597, 359号 (Smith) には、下記式：



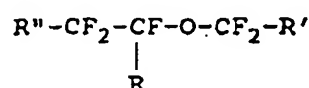
（式中、特にRはアルキレン、アルコキシアルキレンまたはペルフルオロアルキレンであり、 $\text{R}_1$ はフッ素またはトリフルオロメチルであるが、但し $\text{R}_1$ は1個までがトリフルオロメチルであり、 $\text{R}_2$ はフッ素またはトリフルオロメチルであるが但し $\text{R}_2$ は1個までがトリフルオロメチルであり、 $\text{R}_3$ はフッ素またはトリフルオロメチルであり、 $\text{R}_4$ は水素またはハロゲンであるが但しRがアルキレンまたはアルコキシアルキレンの場合、 $\text{R}_4$ は水素であり、 $\text{R}_5$ は少なくとも2個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンであり、

$\text{R}_6$ は特に水素、トリフルオロメチルまたはペルフルオロエチルであり、aはゼロまたは1であり、nとmは0～50の自然数であり、そしてn+mは1～50である）で表されるある種のペルフルオロアルキレンエーテル含有化合物が記載されている。

米国特許第 3, 962, 460号 (Croixら) には、下記式：



で表される化合物を含む脂肪族エーテルが記載されている。国際特許願公開第W0 90/01901号 (Long) には、動物の身体組織に酸素を運ぶエマルジョンに用いられるペルフルオロオクチル水素化物のようなある種のペルフルオロカーボン水素化物が記載されている。ヨーロッパ特許願公開第 0482938A1号 (Chambersら) には、下記式：





(式中、Rは水素、フッ素または1～61個の炭素原子を有するアルキルもしくはフルオロアルキルであり、R' は水素または1～6個の炭素原子を有するアルキルもしくはフルオロアルキルであり、そしてR'' はフッ素または1～6個の炭素原子を有するアルキルもしくはフルオロアルキルである) で表されるフッ素化エーテル類が記載されている。

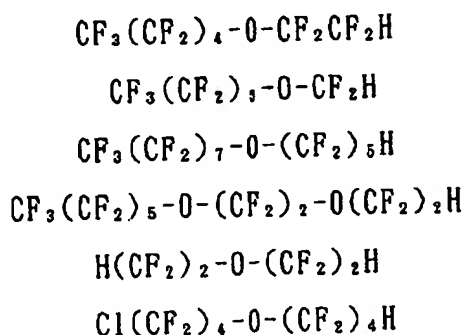
1種以上の各種フルオロアルコキシアルカン酸とエステルまたは他のその誘導体およびその製造方法が記載されている他の特許としては次のものがある。すなわち米国特許第 2,713,593号(Briceら)、同第 3,214,478号(Milian, Jr.)、同第 3,393,228号(Braun)、同第 4,118,421号(Maylini)、同第 4,357,282号(Andersonら)、

同第 4,729,856号(Bernonge)、同第 4,847,427号(Nappa)、同第 4,940,814号(Schwertfeger)、同第 4,973,716号(Caliniら)、同第 5,053,536号(Bierschenkら)、同第 5,093,432号(Bierschenkら) および同第 5,118,494号(Schultzら)ならびにPCT 国際特許願公開第W090/03357号(Mooreら)および同第W090/06296号(Costelloら)である。上記Brice らの特許には、沸点が225℃で式： $n-C_8F_{17}OC_2F_4CO_2H$ で表される酸を含む、電気化学的フッ素化反応によって製造された炭化水素酸類が記載されている。上記Nappa およびBierschenkらの特許ならびにMoore らおよびCostelloらのPCT 特許願公開公報には、炭化水素の類似体前駆物質を直接フッ素化することによるフッ素化合物の製造方法が記載されている。

一つの態様において、本発明は、通常は液状の(すなわち温度と圧力の周囲条件下で液状の)フルオロアルキルエーテル化合物、またはかような化合物の選択された混合物からなるかまたは該混合物から本質的になる通常は液状の組成物を提供するものであり、前記化合物は、1個または複数(例えば2～8個)のエーテル〔またはカテナリー(Catenary)すなわち連鎖内(in-chain)の〕酸素原子が挿入されている、炭素原子(例えば4～30個)の飽和ペルフルオロ脂肪族連鎖を有している。その連鎖の一方の末端(以後近位末端と呼ぶ)における連鎖炭素原子は1個の水素(すなわち $\omega$ -ヒドロ置換基すなわち第一級水素原子)および2個のフッ素原子と結合し、前記近位炭素原子はジフルオロメチルの基すなわ

ち部分：-CF<sub>2</sub>Hの炭素原子であり、この基は、ペルフルオロアルキレン連鎖セグメント-CN(F<sub>2</sub>)Nの炭素原子のようなもう一つの連鎖炭素原子または前記エーテルの酸素に直接結合している。連鎖の他方の末端（遠位末端）における炭素原子は、ジフルオロメチル、ジフルオロクロロメチル、すなわち-CF<sub>2</sub>Cl、飽和脂環式部分で置換されたペルフルオロア

ルキル例えばC-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>-、直鎖ペルフルオロアルキルおよび分枝鎖ペルフルオロアルキルからなる群から選択される遠位基の一部である。連鎖の前記近位末端がエーテルの酸素原子に結合したジフルオロメチル基で終わっている前記化合物の場合、前記連鎖ペルフルオロアルキルは少なくとも6個の連鎖炭素原子例えば6～16個の連鎖炭素原子を有し、そして前記分枝鎖ペルフルオロアルキル少なくとも4個の炭素原子例えば4～16個の炭素原子をもっている。かようなω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物の例としては下記のものがある。



前記“選択された混合物”すなわち選択されたω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物の予め決められた混合物が特定の用途に対して要望される場合、各々所望の別個の非ランダム(nonrandom)分子量を有する2種以上の前記化合物の混合物からなるかまたは該混合物から本質的になる本発明の前記組成物を製造することができ、その選択された化合物は、好ましくは相補的特性を有する化合物であり、例えば医療用途で酵素担体として配合される場合にエマルジョンの安定性を改善する化合物である。

“ペルフルオロ”という用語は、例えば“ペルフルオロ脂肪族の”、“ペルフルオロアルキレン”または“ペルフルオロアルキル”の場合には、特にことわらない限り、フッ素で置換しうる炭素に結合した水素は全く存在せず不飽和部分も

ないことを示す。

本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類は疎水性でありかつペルフルオロアルキルエーテルの類似体より疎油性が低く、化学的に不活性であり、熱に対し安定であり、水に不溶性であり、そして通常液状（例えば20℃で）である。そしてこれらの化合物は、本発明にしたがって、高収率、高純度および広範囲の分子量で製造することがきる。 $\omega$ 位の水素と末端の炭素との間の共有結合すなわちC-H結合は一般に大気中での光酸化反応によって分解可能であるため、環境が許容可能かまたは環境と相容性の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類が生成する。これら $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物、またはこれらの化合物からなるかまたは本質的にこれら化合物からなる通常は液状の組成物は、上記CFC 類、HCFC類またはハロン類が用いられている。例えば下記の用途に使うことができる。すなわちそれら用途は、例えばディスクもしくは回路基板のような電子物品の精密洗浄または金属洗浄用溶剤、伝熱剤、冷蔵庫もしくは冷凍器の圧縮器または空気調和機の冷媒、ポリウレタンフォーム断熱材または火災現場へ噴射する(streaming)用途すなわち全体への大量放出(total flooding)、爆発抑制および不活性化(inertion)を行う場合の化学消火剤を製造するときの発泡剤および気泡サイズ調節剤、ならびに磁気記録媒体用の潤滑剤として使用される高度にフッ素化されたポリエーテル類の担体溶媒などである。 $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類が有効な他の技術分野は各種の医療用途と酸素輸送用途、例えば人工血液もしくは合成血液に有用なエマルジョンの技術分野である。

本発明の上記 $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類は、対応する前駆物質のフルオロアルキルエーテルカルボン酸類とその塩、好ましくはそのけん化可能なアルキルエステル類を脱炭酸することによって製造することができる。あるいは、本発明の $\omega$ -ヒドロフル

オロアルキルエーテル類は、対応する $\omega$ -クロロフルオロアルキルエーテル類（例えば前掲の国際特許願公開第W0093/11868 号に記載のもの）を還元することによって製造することができる。

上記ペルフルオロアルキルエーテルカルボン酸類（およびエステル類）自体（これらのうちいくつかは新規化合物と考えられ、これらの化合物とその製造方法は本発明の別の態様である）は、それらの対応する炭化水素類似体を直接フッ素化することによって製造することができる。本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類は本質的に純粋なフッ化化合物であり、それ自体でまたはこれら化合物の選択された混合物からなるかまたは本質的になる通常液状の組成物の形態で有用である。前駆物質のペルフルオロアルキルエーテルカルボン酸とエステルの化合物は、本発明の上記 $\omega$ -ヒドロフルオロアルキル化合物と同様に、複数の炭素原子を有する飽和ペルフルオロ脂肪族連鎖を有し、前記連鎖には同様に1個または複数のエーテル酸素原子が挿入され、その連鎖の近位末端はカルボキシル基またはそのアルキルエステル基に接続されている。このカルボキシル基（またはその塩もしくはそのけん化可能なアルキルエステル）は上記のように脱炭酸することができるので、本発明で得られる $\omega$ -ヒドロアルキルエーテルの上記 $\omega$ -ヒドロ置換基で置換することができる。

また上記新規のペルフルオロアルキルエーテル酸とエステルは各種の他の誘導体例えばそのアンモニウム塩に変換することができ、このアンモニウム塩は、液体の表面張力または界面張力を改変するのに有用な界面活性剤として有効である。これらの化合物は、対応するペルフルオロアルカン酸誘導体より、水性媒体および他の有機溶媒に一層可溶性であり、このことによって、界面活性剤としてのこれら化合物の有効性が高まる。これらの化合物は、対応する炭化

水素エーテル酸またはエステルのごとき誘導体を直接フッ素化することによって、単一の分子種として高収率で便利に製造することができる。

本発明通常の前記 $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物は、下記一般式：



〔式中、Hは第一級水素原子であり、

Xはフッ素原子、第一級水素原子、またはジフルオロメチレン（ $R_f$ の）に結合した第一級塩素原子であり、

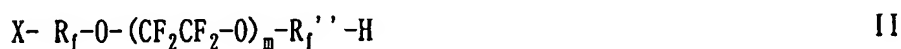
$n$ は0～7好ましくは0～3の整数であり、

$R_f$ ,  $R_f'$  および  $R_f''$  は同じかまたは異なるペルフルオロアルキレン（連鎖または分枝鎖）基、例えば  $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$  であり、これらの基は非置換であるかまたはエーテルの酸素を含有していてもよいペルフルオロオルガノ基で置換され、例えば  $R_f$  は  $-\text{CF}_2\text{CF}(R_f''')\text{CF}_2-$  または  $-\text{R}_f''' \text{CF}_2-$  であってもよく（式中、 $R_f'''$  は4～6個の環炭素原子を有する飽和ペルフルオロ脂環式基、例えばペルフルオロシクロヘキシルもしくはペルフルオロシクロヘキシンであってもよい）、

但し  $X$  が  $H$  または  $Cl$  の場合、 $R_f$  は1～18個好ましくは2～18個の連鎖炭素原子を有し、 $R_f'$  は1～12個好ましくは2～12個の連鎖炭素原子を有し、そして  $R_f''$  は2～12個の連鎖炭素原子を有しており、

そしてさらに  $X$  が  $F$  である場合、 $R_f$  は少なくとも4個、好ましくは4～18個の連鎖炭素原子を有しており、 $R_f'$  は1個以上好ましくは1～12個、さらに好ましくは2～12個の連鎖炭素原子を有しており、そして  $R_f''$  は2個以上好ましくは2～12個の連鎖炭素原子を有している）で表される。

一般式 I の範囲内にあるポリエステル化合物のサブクラスは、下記一般式：



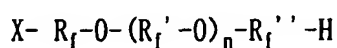
（式中、 $m$  は0～7の整数であり、そして  $H$ ,  $X$ ,  $R_f$  および  $R_f''$  は式 I で定義したとおりである）で表される。

一般式 I の範囲内にある化合物の他のサブクラスは下記一般式：



（式中、 $p$  は0～2の整数であり、そして  $H$ ,  $R_f$ ,  $R_f'$  および  $R_f''$  は、 $R_f$  が4～12個の連鎖炭素原子を有していることを除いて式 I の定義と同じであり、 $R_f'$  は1～12個の炭素原子を有しそして  $R_f''$  は2～12個の連鎖炭素原子を有している）で表される。

本発明の通常液状の  $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物の他のクラスは下記一般式：



（式中、 $H$  は第一級水素原子であり、

Xはフッ素原子、第一級水素原子または第一級塩素原子であり、

nは0～7の整数であり、そして

$R_1$ 、 $R_1'$  および $R_1''$ は独立して、直鎖もしくは分岐鎖の非置換ペルフルオロアルキレン基、直鎖もしくは分岐鎖のペルフルオロアルキルもしくはペルフルオロシクロアルキル置換ペルフルオロアルキレン基、およびエーテルの酸素含有部分で置換された直鎖もしくは分岐鎖のペルフルオロアルキレン基からなる群から選択され、

但しXがHまたはClの場合、 $R_1$ は1～18個の連鎖炭素原子を有しており、 $R_1'$ と $R_1''$ は各々独立して1～12個の連鎖炭素原子を有しており、

そしてさらに、XがFの場合、 $R_1$ は少なくとも4個の連鎖炭素

原子を有しておりそして $R_1'$ 、 $R_1''$ は各々独立して1個以上の連鎖原子を有しており、

そしてさらに、nがゼロの場合、 $R_1$ はペルフルオロシクロアルキル置換ペルフルオロアルキレン基である)で表すことができる。

本発明のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物の代表例のリストは以下のとおりである。

## 表 A

1.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-O-CF}_2\text{H}$
2.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
3.  $\text{c-C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_2\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
4.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{-O-CF}_2\text{C(CF}_3)_2\text{CF}_2\text{H}$
5.  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{-O-CF}_2\text{H}$
6.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{-O-(CF}_2)_5\text{H}$
7.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{-O-CF}_2\text{H}$
8.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
9.  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_6\text{-O-(CF}_2)_3\text{H}$
10.  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_6\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
11.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-CF}_2\text{H}$
12.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-(CF}_2)_5\text{H}$
13.  $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_7\text{-O-(CF}_2)_6\text{H}$
14.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-O-(CF}_2)_2\text{-O-CF}_2\text{H}$
15.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{-O-(CF}_2)_2\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
16.  $\text{H-(CF}_2)_2\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
17.  $\text{H-(CF}_2)_4\text{-O-(CF}_2)_4\text{H}$
18.  $\text{H-(CF}_2)_2\text{-O-(CF}_2)_2\text{-O-(CF}_2)_2\text{H}$
19.  $\text{H-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{C(CF}_3)_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{H}$
20.  $\text{Cl(CF}_2)_4\text{-O-(CF}_2)_4\text{H}$
21.  $\text{H(CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{C(CF}_3)_2\text{CF}_2\text{O(CF}_2)_2\text{H}$
22.  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}_2\text{OC}_3\text{F}_6\text{H}$
23.  $(\text{CF}_3)_3\text{COC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{H}$

上記のように、本発明のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物類およびその組成物は、その対応する前駆物質のペルフルオロアルキルエーテルカルボン酸類、加水分解可能なカルボン酸誘導体

または加水分解可能なその前駆物質（これら化合物のいくつかは新規化合物であると考えられる）の脱炭酸を行うことによって製造することができる。これら前

駆物質化合物のクラスは、下記一般式：



(図中、 $R_{f0}$ は $ROC(O)R_f$ または $F-R_f$ であり、 $R_f$ は式Iで定義されたのと同じペルフルオロアルキレン基であり；

$R_{f1}'$ と $R_{f1}''$ も式Iで定義されたのと同じレベルフルオロアルキレン基であり；

$n$ も式Iで定義されたのと同じであり；ならびに $Z'$ は $CO_2H$ ,  $CO_2R$ ,  $COF$ ,  $COCl$ ,  $CONR^1R^2$ または $-CF_2OC(O)R_f$ であり、 $R$ は水素、アルキル（例えば1～6個の炭素原子を有する低級アルキル基など）、シクロアルキル、フルオロアルキルおよびアリールからなる群から選択され、そして $R^1$ と $R^2$ は独立して水素、アルキル、シクロアルキルおよびヘテロ原子含有シクロアルキルからなる群から選択される）で表すことができる。

式IVの化合物を脱炭酸させると、部分 $Z'$ が水素原子で置換される。

前記エーテル酸類とその誘導体のサブクラスは、本発明の $\omega$ -ヒドロエーテル化合物類の前駆物質としての用途に加えて先に述べたように例えば界面活性剤として別の用途を有しそして新規物質と考えられるが、下記一般式V, VI, VII, VIIIおよびIXで表すことができる。



式中、 $R_{f0}$ は例えば1～18個の炭素原子、好ましくは1～12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基（直鎖もしくは分枝鎖）であり、

$R_{f0}'$ は例えば2～11個の炭素原子を有するペルフルオロアルキ

レン基（直鎖もしくは分枝鎖）であり、 $R_{f0}$ と $R_{f0}'$ の少なくとも一方が少なくとも8個の連鎖炭素原子を有しており；ならびに

$Z$ は $-COOH$ ,  $-COOM_{1/v}$ ,  $-COONH_4$ ,  $-COOR$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-COF$ ,  $-COCl$ ,  $-CR$ ,  $-CONRR$ ,  $-CH_2NH_2$ ,  $-CH_2NCO$ ,  $-CN$ ,  $-CH_2OSO_2R$ ,  $-CH_2OCOR$ ,  $-CH_2OCOCR=CH_2$ ,  $-CONH(CH_2)_m$ ,  $Si(OR)_3$ または $-CH_2O(CH_2)_mSi(OR)_3$ である（これらの基中、 $M$ はアンモニウム基または1～4の原子価“V”を有する金属原子、例えばNa, K, TiまたはAlであり、そして各 $R$ は独立して、部分的にもしくは十分にフッ素化されていてもよい



アルキル（例えば1～14個の炭素原子を有する）もしくはシクロアルキル、またはヘテロ原子を含有していてもよいアリール（例えば6～10個の環炭素原子を有する）であり、そしてmは1～約11の整数である。



式中、 $R_{fg}$ は約6～約18個の炭素原子好ましくは6～12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基（直鎖または分枝鎖）であり、

下付き記号aは少なくとも2好ましくは3～7の整数であるが、aが2の場合 $R_{fg}$ は少なくとも約8個の炭素原子を有し、そしてZは式Vで定義されたのと同じである。



式中、 $R_{fr}$ は例えば2～18個の炭素原子好ましくは4～12個の炭素原子を有するペルフロオロアルキル基（直鎖または分枝鎖）であり、

$R_{fr}'$ は例えば1～11個の炭素原子好ましくは1～5個の炭素原子を有するペルフロオロアルキレン基（直鎖または分枝鎖）であり、そして

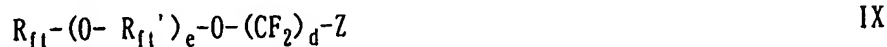
Zは式Vで定義したのと同じであり、そして基 $R_{fr}$ と $R_{fr}'$ の炭

素原子の数の合計は少なくとも約7である。



式中、 $R_{fs}$ は例えば1～18個の炭素原子好ましくは1～12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基（直鎖または分枝鎖）であり、

bは少なくとも3好ましくは3～11の整数であり、そしてZは式Vで定義されたのと同じである。



式中、 $R_{ft}$ は例えば1～18個の炭素原子好ましくは1～12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基（直鎖または分枝鎖）であり、

$R_{ft}'$ は例えば1～11個の炭素原子好ましくは2～4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレン基（直鎖または分枝鎖）であり、

cは少なくとも1好ましくは1～4の整数であり、dは3以上好ましくは3～9の整数であり、そして

Zは式Vで定義したのと同じである。

式V～IXで示す諸カルボン酸は、式V～IXで示す他の多くの誘導体を製造するのに有用な中間体である。これらの誘導体としては、例えばカルボン酸、塩、エステル、アミド、ニトリル、アルコール、アクリレートおよびビニルエステルのような無機能誘導体または機能誘導体がある。各種の特許に、オキシフルオロアルキレン化合物すなわちペルフルオロポリエーテル類の多数の機能誘導体の製造法が記載されている〔例えば米国特許第 3, 250, 808号(Mitschら)および同第 4, 094, 911号(Mooreら)参照〕。これらの誘導体は各種の用途に有用である。その用途としては例えば、界面活性剤、エラストマー、コーティング、潤滑剤、米国特許第 5, 262, 082号(Janul

isら)に記載されている液晶物質の製造に使用される物質および繊維基材を処理して撥油性と撥水性を付与するのに使用する物質に対する用途がある。これらカルボン酸の誘導体であるアンモニウム塩は界面活性剤として特に有用である。

式、Vで表されるカルボン酸化合物は通常、固体である。式VI, VII, VIIIおよびIXで表されるカルボン酸化合物は一般に通常液状であり、かような化合物の選択された混合物からなるかまたは本質的になる通常液状の組成物を製造することができる。

本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテルを製造するのに利用できるフルオロアルキルエーテル酸類（または誘導体）の代表例のリストは次のとおりである。

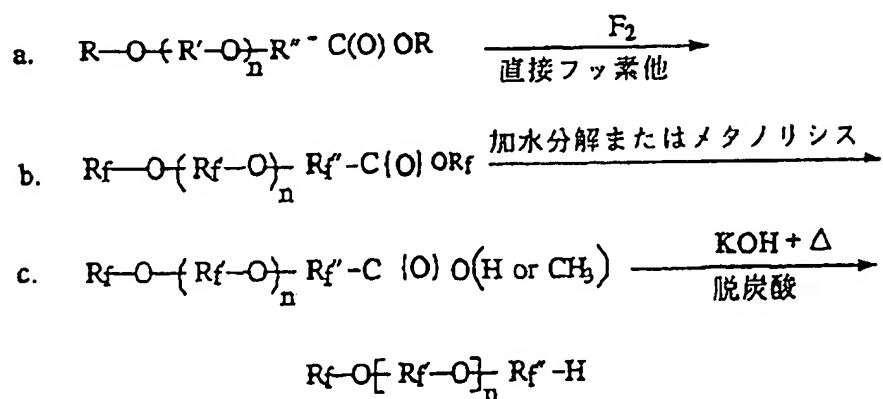
## 表 B

1.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
2.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
3.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
4.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
5.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
6.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
7.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
8.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
9.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
10.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-OC}_2\text{F}_4\text{O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$
11.  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-(CF}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
12.  $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{-O-(CF}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
13.  $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
14.  $\text{C}_2\text{F}_5\text{-O-(CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
15.  $\text{C}_3\text{F}_7\text{-O-(CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
16.  $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$
17.  $\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
18.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
19.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
20.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
21.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
22. Brij<sup>®</sup>30アセテート由来の  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{-(OC}_2\text{F}_4)_{1-5}\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
23.  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCF}_2\text{O(CF}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
24.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CO}_2\text{H}$
25.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-O-CF}_2\text{-O-C}_3\text{F}_6\text{CO}_2\text{H}$

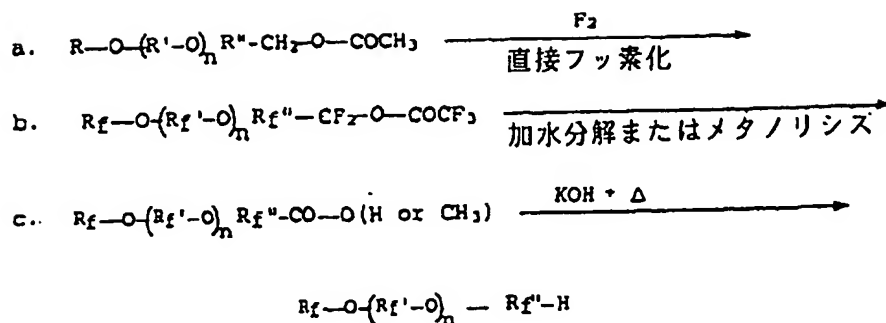
26.  $(CF_3)_3COC_2F_4OCF_2OC_2F_4CO_2H$
27.  $C_4F_9-O-(CF_2)_3CO_2H$
28.  $C_5F_{11}-O-(CF_2)_3CO_2H$
29.  $C_6F_{13}-O-(CF_2)_3CO_2H$
30.  $C_5F_{11}-O-(CF_2)_4CO_2H$
31.  $CF_3-O-(CF_2)_5CO_2H$
32.  $C_4F_9-O-(CF_2)_6CO_2H$
33.  $C_5F_{11}-O-(CF_2)_5CO_2H$
34.  $C_4F_9-O-C_4F_9-O(CF_2)_3CO_2H$
35.  $C_6F_{13}-O-C_4F_9-O(CF_2)_3CO_2H$
36.  $C_4F_9-O-C_2F_4O-C_2F_4O(CF_2)_3CO_2H$
37.  $CF_3-O-(C_2F_4O)_3-(CF_2)_3CO_2H$
38.  $C_8F_{17}OCF_2OC_6F_{10}CO_2H$
39.  $(CF_3)_2COC_2F_4OCF_2OC_2F_4OCF_2CO_2H$
40.  $(CF_3)_2CFCF_2CF_2O(CF_2)_5CO_2H$
41.  $CF_3(CF_2)_7OC_2F_4OC_2F_4OCF_2CO_2H$
42.  $CF_3(CF_2)_{11}OC_2F_4OC_2F_4OCF_2CO_2H$

上記定義の一般式を用いて本発明のω-ヒドフルオロアルキルエーテルを製造するのに使用できる反応の全図式を以下に示す。これら図式において、示された反応によって、その後の行に示す一般式で表される生成物が得られる。

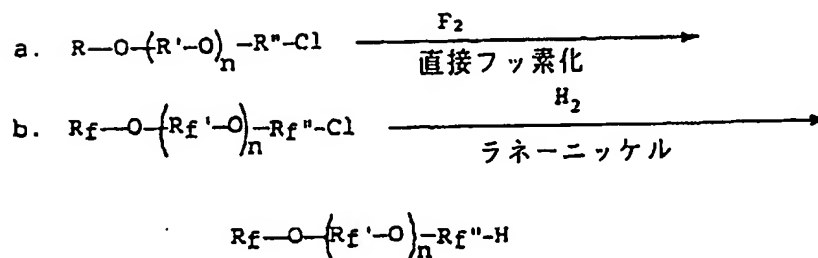
図式 I



## 図式 II

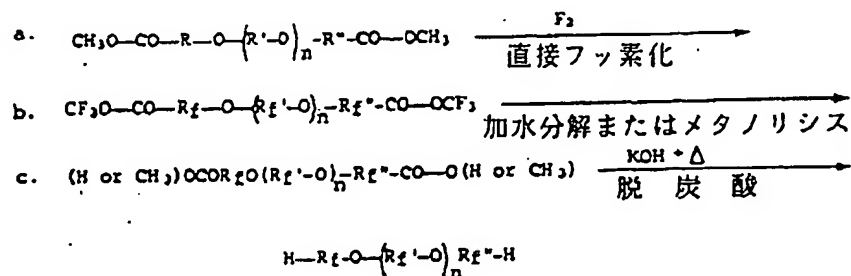


## 図式 III



$\alpha$  および  $\omega$  二水素化エーテル類(ether  $\alpha$  and  $\omega$  dihydrides)すなわち式 I における X が H の化合物は類似の図式で製造できる。例えば下記の図式 IV は図式 I に類似している。

## 図式 IV



まず上記図式において、直接フッ素化ステップ “a” では、フッ素化可能な前駆物質のエーテルカルボン酸エステル、例えば  $C_4H_9-O-(CH_2)_5COOCH_3$  がフッ素ガスに接触させることによって直接フッ素化される (“フッ素化可能な” という用語は、その前駆物質が、フッ素で置換可能な、炭素に結合した水素原子を含有しそしてその前駆物質はフッ素で飽和することができる不飽和部分を含有していて

もよいことを意味する)。ステップbで示した生成するフッ素化エーテル酸エステル化合物は、炭素原子と酸素原子の数および空間配置を、その前駆物質と本質的に同じに製造することができる。フッ素化エーテル化合物の選択された混合物からなるかまたは本質的になるフッ素化エーテル酸組成物が所望の場合は、対応する前駆物質の化合物の選択された混合物をフッ素化してもよく、あるいは、選択された前駆物質化合物を別個にフッ素化し次いで混合してもよい。

フッ素化可能なエーテル前駆物質の直接フッ素化は、直接フッ素化反応に一般に使用されている温度、例えば、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $+50^{\circ}\text{C}$ のような中程度のすなわち周囲温度に近い温度で化学量論的に過剰量のフッ素ガスを用いて実施することができる。なおこのフッ素ガスは、純フッ素ガスの危険性を最小限にするかまたは回避しかつ前駆物質がフッ素と接触したときに発生する熱の量を抑制するため、窒素

のような不活性ガスで希釈することが好ましい。フッ素化は酸素や水の存在しない環境で行うことが好ましく、そして生成する副産物のフッ化水素に対する固体の粒状スカベンジャーの存在下で行うことができる。液相直接フッ素化を利用することができ、反応媒体として炭化フッ素またはクロロフルオロカーボンの液体のような不活性な液体を用いて行われる。所望の場合、スカベンジャーと不活性な液体反応媒体の両者を利用してもよい。フッ素化は、副産物のフッ化水素を蒸発させかつフッ化水素をそれが発生するにつれてフッ素化領域から除くことができるよう十分な温度と不活性ガス流量を利用することによってフッ化水素のスカベンジャーなしで行う液相直接液相フッ素化によって実施することが好ましい。

他の態様で本発明は、上記のフッ素化エーテル酸またはその誘導体と、唯一の必須成分として含有しているフッ素化学組成物を提供するものである。

直接フッ素化は、水素原子をフッ素で置換する置換法であるが、例えば電気化学的フッ素化法および三フッ化コバルト法などのような他の置換法より収率が高くかつ一層高い純度の生成物が得られる〔例えば、米国特許第 5,093,432号 (Bierschenkら) 参照〕。本発明の過フッ素化エーテル酸 (またはエステル) の組成物の純度は単一の前駆物質化合物またはその選択された (無作為ではない) 混合物を用いることによってさらに高められる。

好ましいフッ素化法は“液相直接フッ素化法”であり、この方法は、非常に薄い分散液すなわち好ましくは、利用されるフッ素化温度でフッ素に対して比較的不活性な液状反応媒体に該前記物質を溶解した溶液を作って行われ、したがってフッ素化可能な出発物質の濃度は反応温度を一層容易に制御するため比較的低い。得られる反応混合物には、フッ化ナトリウムのようなフッ化水素スカベンジャー

ーが含有されているかまたは分散されていてもよく、スカベンジャー：前駆物質の重量比は例えば約 0.5 : 1 ~ 7 : 1 である。反応混合物は、その中を通じてフッ素ガスとバブリングさせながら激しく攪拌してもよく、そのフッ素は、窒素のような不活性ガスを、約 5 ~ 50 容量%一層好ましくは約 10 ~ 25 容量%の濃度で混合して使用され、そしてフッ素化を通じて化学量論的に過剰に、例えば 15 ~ 40 % まで過剰に、または特定の出発物質および使用装置の効能例えば反応機の攪拌などによってはさらに過剰に維持される。この方法で達成できる過フッ素化生成物の収率は、一般に約 30 ~ 77 モル%の範囲内であり、経験によって 65 ~ 約 85 モル%と高くなる。

液相直接フッ素化法に用いる反応媒体として有効で適切な液体は、クロロフルオロカーボン類例えば Freon 11 (登録商標) : フルオロトリクロロメタン; クロロフルオロエーテル類; Fluorinert (登録商標) の電子機器用液体 (electronic liquid) FC-75, FC-72 および FC-40 : ペルフルオロアルカン類、例えばペルフルオロペンタンおよびペルフルオロデカリン; ペルフルオロポリエーテル類; ならびにペルフルオロアセタール類である。これら液体の混合物は、例えば、前駆物質および中間反応生成物の良好な分散液を得るために使用することができる。反応媒体は大気圧で便利に使用される。上記クラスの反応媒体のうち分子量が低いものも使用できるが、液相を提供するため高圧が必要になる。

上記液相直接フッ素化反応は、フッ化水素スカベンジャーが使用される場合、約 -10℃ ~ +50℃ 好ましくは約 -10℃ ~ 0℃ の間の温度で一般に行われ、そしてかようなスカベンジャーを使用しない場合、約 0℃ ~ 150℃、好ましくは約 0℃ ~ 50℃、最も好ましくは約 10℃ ~ 30℃ で行われ、この温度は、副産物のフッ化水素を蒸発させ、そして十分な流量で流れる不活性ガスによって、副産物が発生す

るにつれてフッ素化反応機から副産物をパージさせるのに十分な温度である。これらの温度において、反応媒体として利用される液体は、希釈されたフッ素とはあまり反応せず本質的に不活性である。反応媒体と他の有機物質が、反応器からの気体流出物中にある程度存在していることがあり、凝縮器を用いて前記流出物中のガス状反応媒体と該物質を凝縮させてその凝縮物を反応器に戻すことができる。その凝縮器を作動させて副産物のフッ化水素が反応機中に戻るのを最小限にするかまたは防止することができる（フッ化水素はフッ素化中、反応機内に残留させておくと生成物の収率に悪影響を与えることがある）。フッ化水素の戻りは、フッ化水素を凝縮器を通過させながら有機物質を選択して凝縮させるか、またはフッ化水素と有機物質の両者全体を別の容器中に凝縮させ次いで所望によりフッ化水素を上部液相として分離して下部液相を戻すことによって最小限にするかまたは防止することができる。

上記液相フッ素化反応はバッチ式で行うことができる。この場合、前駆物質の全量をフッ素化を行う前に前記液体に添加して前駆物質の濃度を約10重量%までにし、次いでその前駆物質含有液体中にフッ素含有をバブリングさせる。また液相フッ素化反応は半連続式でも行うことができ、この場合、前駆物質は、そのまま添加物なしでまたは反応媒体として使用される種類の適切な液体による希釈溶液もしくは分散液として、液体反応混合物約 400mL中に約 1～3 g/hrの速度で、例えばフッ素流量が約40～ 120mL/min で不活性ガス流量が約 150～ 600mL/min でフッ素をバブリングさせながら、反応機中に連続的にポンプ輸送されるかまたは他の方法で供給される。またこのフッ素化は連続的で実施することもでき、この場合、前駆物質（添加物なしでそのままかまたは反応媒体として使用される種類の適切な液体による溶液もしくは分散液）を、反応媒体を含

有する反応器中に、フッ素含有ガスを上記のように導入しながら連続的にポンプ輸送もしくは他の方法で供給し、そして、未反応のフッ素、フッ化水素ガスおよび不活性キャリアーガスの流れを、過フッ素化生成物、不完全にフッ素化された前駆物質および不活性液体反応媒体を含んでなる液体の流れと同様に反応機から連続的に取出し、次に必要な分離を行ってフルオロアルキルエーテル組成物が回



収される。所望により、未反応のフッ素と不完全にフッ素化された前駆物質は再循環することができる。反応器中の不活性液体媒体の量は、再循環液または新しい液を添加することによって一定レベルに維持することができる。

上記フッ素化反応は発熱性が極めて高いので、許容可能な反応速度を達成できるよう、冷却液浴または氷浴が一般に用いられる。反応が完了したとき、反応機をフッ素でパージして反応機の内容物を取り出す。フッ素化反応を、フッ化水素スカベンジャーの存在下、液相フッ素化法で実施したとき、消費されたスカベンジャーは液状の反応機内容物から濾過またはデカンテーションで分離することができ、次にその液状反応機内容物を蒸留して反応媒体を粗生成物から分離する。フッ素化を、スカベンジャーを用いることなしに液相フッ素化法で実施した場合、反応生成物の混合物を蒸留して生成物を回収することができる。

本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類を製造するのに使用できる、有用な代表的な前駆物質のフッ素化可能なエーテル酸エステル類は、上記表Aに列挙されている構造の炭化水素対応物であるが、但し末端の水素原子の代わりに、これらエステル類の構造の末端は $-Z'$  ( $Z'$  は式IVで定義されたのと同じである) または $-\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{R}$  (前掲図式 I I に示すように) でありかつこれら前駆物質は不飽和部分を含有していてもよい。

本発明のまたは本発明に用いられるフルオロエーテル酸の代表例としては、上記前駆物質のフッ素化可能な酸エステルの過フッ素化された (すなわち本質的にすべての水素がフッ素で置換された) 対応物である。前駆物質が不飽和であれば、対応するフッ素化エーテル酸は飽和される。

上記のように、フルオロエーテル酸類と誘導体は、本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類を製造する際の前駆物質として使用することができ、また例えば界面活性剤としても有用である。

上記のフルオロエーテル酸類またはそのエステル類例えばメチルエステルのようなアルキルエステル類は、脱炭酸法によって本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類に変換することができる。その一方法では、KOH のエチレングリコール溶液を調製し、次にこの溶液に、フルオロエーテル酸またはエステルの前

駆物質を（添加物なしでそのまままたは過フッ素化液体のような不活性溶媒液体による溶液で）、好ましくは周囲温度もしくは室温で攪拌しながら滴下して添加する。得られた混合物を次に例えば190℃までゆっくり加熱し、その間にメタノール（メチルエステルのけん化によって生成）、水（酸の中和で生成）および脱炭酸生成物が蒸留される。本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル類は、かような過酷な塩基性条件下で予想外に安定である。不活性溶媒の液体は、使用される場合、例えば中和後、減圧下、低温で取り出すことができる。得られる留出物は、 $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル生成物を含んでなり、水で洗浄し、シリカゲルまたは硫酸マグネシウムで乾燥し次に蒸留して生成物を精製することができる。所望により、上記ヒドロフルオロアルキルエーテル生成物は、過マンガン酸カリウムのアセトン溶液で還流させて容易に酸化される不純物を除去することができる。エーテル生成物の収率は一般に高くそしてその生

成物は一般に全く純品であり、所望の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテルからなるかまたは本質的になる生成物である。

本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル組成物は、非毒性でありかつ酸素を溶解して輸送することができるので、多傷、血管閉塞を治療する場合、侵襲的に利用できる代用血液として、癌の放射線治療または化学療法に対する助剤として、および造影剤として有用になる可能性がある。かような用途に対する本発明の組成物のエマルジョンは、例えば米国特許第 3,911,138号(Clark)と同第5,077,036号(Long)およびPCT 国際特許願公開第W093/11868号(Kaufmanら)に記載されているような方法で製造することができる。本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル組成物は、米国特許第5,125,089号(Flynnら)、同第 3,903,012号(Brand-reth)および同第4,169,807号(Zuber)に記載されているような洗浄・乾燥用途に用いる溶媒としても有用である。任意の成分例えば界面活性剤を少量、フルオロエーテルの組成物に添加して特定の用途に対して特に望ましい特性を付与することができる。また本発明のエーテル組成物は、冷蔵庫もしくは冷凍機の圧縮機または空気調和機の伝熱剤または冷媒；ポリウレタンフォーム断熱材または火災現場へ噴射する用途すなわち全体への大量放出、爆発抑制および不活性

化の用途の化学消火剤を製造する場合の発泡剤および気泡サイズ調節剤；ならびに磁気記録媒体用潤滑剤として使用される高度にフッ素化されたポリエーテル類の担体溶媒として有用である。

例えば回路基板のような物品の表面の乾燥もしくは該表面からの水の除去に本発明の $\omega$ -ヒドロフルオロアルキルエーテル組成物を用いる場合、米国特許第 5,125,978号 (Flynnら) に記載されている乾燥もしくは水の除去を行う方法を用いることができる。概略を述べると、かような方法は、本発明のエーテル組成物を好ましくは非

イオンのフッ素脂肪族界面活性剤と混合して含んでなる液体組成物を、物品の表面に接触させることを含んでなる方法である。湿潤した物品を上記液体組成物中に浸漬し次いで攪拌し、除去された水を液体組成物から分離し、得られた水なしの物品を液体組成物から取出す。この方法と処理することができる物品についてのその外の説明が前記米国特許第 5,125,978号に見られる。

本発明のエーテル組成物を気相はんだ付け (vapor phase soldering) の伝熱液体として使用する場合、米国特許第 5,104,034号 (Hansen) に記載の方法を使用することができる。簡単に述べると、この方法は、はんだを熔融するため、本発明のエーテル組成物を含んでなる多量の蒸気体中に、はんだ付けする部材を浸漬することからなる方法である。この方法を実施する場合、本発明のエーテル組成物の液体プールをタンク内で沸騰するまで加熱して、沸騰している液体と凝縮手段との間の空間に飽和蒸気を生成させ、はんだ付けされる加工材をその蒸気中に浸漬して加工材の表面に蒸気を凝縮させ、はんだを熔融し再流動させ、次にはんだ付けされた加工材を、該蒸気を含有する空間から取出す。

本発明のエーテル組成物を、発泡ポリウレタンのようなプラスチックフォームを製造する際の発泡剤として用いる場合、米国特許第5,210,106号 (Damsら) に記載のプロセス反応物と反応条件を用いることができる。このような方法を実施する場合、有機ポリイソシアネートおよび少なくとも2個の反応性水素原子を有する高分子量の化合物例えばポリオールを、本発明のエーテル組成物、触媒および界面活性剤を含んでなる発泡剤混合物の存在下で混合する。

本発明を下記の実施例によってさらに説明するが、これら実施例に引用された特定の物質とその量および他の条件と詳細は、本発明を本当に限定しないとみなすべきである。

実施例 1.  $C_8F_{17}-O-C_2F_4CO_2CH_3$  からの  $C_8F_{17}-O-C_2F_4H$  の製造。

有機出発物質の  $C_8H_{17}-O-C_2H_4CO_2CH_3$  は、塩基で触媒されるマイケル付加反応で  $n$ -オクタノールをアクリロニトリルに付加させ次いで酸で触媒されるメタノリシスを行うことによって調製した。得られたメチルエステルを  $F_2$  によって直接フッ素化してフッ素化エステル:  $C_8F_{17}-O-C_2F_4CO_2CF_3$  を製造した。このフッ素化は、磁気駆動攪拌器、ガス供給ライン、有機反応物供給ラインおよび還流冷却器を備えた Mone 1 (登録商標) 金属製の 2 l のジャケット付き反応容器内で実施した。ガス供給ラインは直径 0.3 cm のチューブであり攪拌器の底部羽根車の下方の場所に到達していた。供給ラインは、直径が 0.15 cm のチューブでありシリンジポンプに接続されていた。還流冷却器は約 6 m の 2 本の同軸蛇管からなり、その内側管は直径が 1.27 cm で外側管は直径が 2.54 cm であった。反応器からの気体は、内側管の中で、これら 2 本の管の間の環状部分中を流動する冷却剤: エチレングリコール水によって冷却した。反応器に約 1.8 l の Freon 113 クロロフルオロカーボンを充填し次いで 650 mL/min の窒素で 20 分間パージした。次いでガス流を、310 mL/min のフッ素と 1100 mL/min の窒素の混合物に変更した。約 12 分間後、10 g の  $C_8H_{17}-O-C_2H_4-CO_2CH_3$  を Freon 113 クロロフルオロカーボンで希釈して 260 mL にし反応器に 13 mL/hr の速度 (5 g/hr の供給速度) で供給した。反応器の内容物は、フッ素化全体を通じて約 16~18℃ に保持した。冷却器の温度は約 -22℃ であった。フッ素の流入は有機供給原料の添加を完了した後、10 分間続けた。次に反応器を 1 時間窒素でパージした。得られた粗過フッ素化エステルの Freon 113 溶液を 14% の  $BF_3$  含有メタノール 150 mL で処理し 24 時間激しく攪拌した。得られた混合物を水で洗浄し  $MgSO_4$  で乾燥し蒸留して (沸点 40℃/0.2 トル)  $C_8F_{17}-O-C_2F_4CO_2CH_3$  (収率 47%) を得た。脱炭酸を行うため、

85% KOH 39 g を約 300 mL のエチレングリコールに溶解し、次にこの KOH 溶液に窒

温で攪拌しながら、上記フッ素化メチルエステルを滴下して加えた。添加を完了したとき、反応混合物のpHは8～9であった。得られた混合物を攪拌しながら徐々に加熱し、脱炭酸による生成物： $C_8F_{17}-O-C_2F_4H$  を、該メチルエステルのけん化で生成したメタノール、KOHで生成した水、および少量のエチレングリコールとともに蒸留した。反応混合物の温度が170℃に到達したとき加熱を停止した。留出物の下方のフッ素化学生成物相を分離し、水で洗浄し乾燥し次いで3プレートスナイダーカラム(three-plate Snyder column)で蒸留した。146～150℃で沸騰する主成分から生成物122gを得た。この生成物の試料をガスクロマトグラフィーと質量分析法(GC/MS)で試験したところ、試料の純度が94%でその構造が $C_8F_{17}-O-C_2F_4H$  であることが確認された。

実施例2.  $C_8F_{17}-O-C_2F_4CO_2H$ からの $C_8F_{17}-O-C_2F_4H$ の製造。

$C_8F_{17}-O-C_2H_4CO_2CH_3$ を、塩基で触媒されるマイケル付加反応でn-オクタノールをアクリロニトリルに付加し次いで酸で触媒されるメタノリシスを行うことによって調製した。このカルボン酸エステルを、実施例1に記載したのと本質的に同じフッ素化法によって直接フッ素化し、次いで加水分解することによって対応するエーテル酸： $C_8F_{17}-O-C_2F_4COOH$ を製造した。示差走査熱量測定法によって多段転移があることが明らかになったがこれは多形の特徴である。

85% KOH 116gを800mLのエチレングリコールに溶解した溶液を、3L丸底フラスコ中に調製した。このKOH溶液中に攪拌しながら1000gの上記 $C_8F_{17}OC_2F_4CO_2H$ を滴下して加えた。添加を完了したとき、追加のKOH 10gを加えてその混合物を加熱した。脱炭酸によるフッ素化学生成物を、上記酸の中和によって生じた少量の水とともに蒸留した。留出物の下方のフッ素化学生成物相を分離し食塩水で洗浄し $Na_2SO_4$ で乾燥し実施例1の場合と同様に蒸留して817gの $C_8F_{17}-O-C_2F_4H$ を得た。

実施例3.  $C_7F_{15}-O-C_2F_4CO_2CH_3$ からの $C_7F_{15}-O-C_2F_4H$ の製造。

$C_7F_{15}-O-C_2H_4CO_2CH_3$ を、塩基で触媒されるマイケル付加反応でn-オクタノールをアクリロニトリルに付加し次いで酸で触媒されるメタノリシスを行うことによって調製した。550gの対応するメチルエステル： $C_7F_{15}-O-C_2F_4COOCH_3$  (実施

例 1 と本質的に同じフッ素化とメタノリシスの方法で調製した) を、約 880 mL のエチレングリコールに 166.6 g の KOH を溶解した溶液に滴下して加えた。得られたフッ素化学生成物を実施例 1 とほとんど同様して回収して 440 g を得、これを 6 プレートスナイダーカラムで蒸留し 130~131℃ で沸騰する画分を収集した (340 g)。この画分を 8.5 g の  $\text{KMnO}_4$  および約 350 g のアセトンと混合し次いで加熱還流した。4 時間後、追加の  $\text{KMnO}_4$  5 g を加え得られた混合物をさらに 3 時間加熱した。得られた混合物を濾過し、そのフィルターケーキをアセトンで洗浄し、濾液に水を添加して下方のフッ素化学生成物相を生成され、次にこれを水で洗浄し次いで濃硫酸で洗浄し、再び水で洗浄し、次にシリカで濾過した。 $^1\text{H}$  NMR と  $^{19}\text{F}$  NMR で、反応生成物が所望の構造:  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{-O-C}_2\text{F}_2\text{H}$  を有していることを確認した。試料の気-液クロマトグラフィーによる試験結果は、その試料の純度が 98.7% であることを示した。

実施例 4.  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  から  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-O-CF}_2\text{H}$  の製造。

出発物質の  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-COCH}_3$  を、ヘキシロキシエトキシエタノールを塩化アセチルでアセチル化することによって製造した。このアセテートを、実施例 1 と本質的に同じフッ素化とメタノリシスの方法によって、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-OCF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$  に変換した。

このフッ素化学生成物 548 g を、144.2 g の KOH 含有エチレングリコール 600 g と混合した。得られた混合物を加熱し、蒸留し次いで生成物:  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-OCF}_2\text{H}$  を実施例 1 と同様に回収した。全収量は 433 g であった。生成物を再び、大気圧で 12 インチ (30.5 cm) の穴あきプレートカラムを通じて蒸留した (沸点 131℃)。生成物の構造は、 $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  の NMR によって  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-OCF}_2\text{H}$  であることが確認された。GC/MS によって、この生成物の試料の純度が 99.6% であることが明らかになった。

実施例 5.  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-CF}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$  から  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-CF}_2\text{H}$  の製造。

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-(CO)CF}_3$  を、オクチルオキシエタノールをトリフルオロ酢酸無水物でアセチル化することによって製造した。上記トリフルオロアセテート 100 g を、実施例 1 と本質的に同じフッ素化法で直接フッ素化し、そのフッ素化生成

物を $\text{BF}_3$ のメタノール溶液でクエンチし粗 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-CF}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$ を得た。これを蒸留によってさらに精製して20トルにおいて92～97℃で沸騰する生成物を得た。

後者のメチルエステル58 gの試料を、 $\text{KOH}$  10.8 gのエチレングリコール溶液を用いて脱炭酸し、生成物： $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-O-CF}_2\text{H}$ を実施例1と同様にして回収した。生成物の構造を $^{19}\text{F}$  NMR で確認した。GLC によって生成物の純度が99.6%で 134～136℃で沸騰することが明らかになった。

実施例6.  $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ からの $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{H}$ の製造。

メチルエステル： $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{-CO}_2\text{CH}_3$ を、塩基で触媒されるマイケル付加反応でn-ブタノールをアクリロニトリルに付加し、次いで酸で触媒されるタメノリスによって調製した。得られたメチルエステルを実施例1に記載したのと本質的に同じフッ素化とメタノリシスの方法で対応するフッ素化メチルエステル： $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$ に変換した。

後者のメチルエステル1160 gを、エチレングリコール3103 gと $\text{NaOH}$  129.5 gに、攪拌しながら滴下して加えた。生成物を蒸留し（沸点：83℃）、 $\text{KMnO}_4$ /アセトンで処理し次いで実施例3のようにして仕上げ処理を行った。精製化合物の構造： $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ は $^1\text{H}$  と $^{19}\text{F}$  のNMR およびGC/MSで確認した。

この化合物の試料を、選択された炭化水素溶媒の試料に対する溶解度を測定することによって精密洗浄の用途で使う場合について評価した。高い溶解度は、ペルフルオロカーボン溶媒に対する洗浄剤として性能が改善されたことを示す。以下の炭化水素溶媒は、上記エーテル水素化物に対して、50重量%までの量が溶解可能であることが見出された。その炭化水素溶媒は、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミド、トランス-1, 2-ジクロロエチレンおよびイソプロピルエーテルである。O-キシレンは19重量%まで可溶性であることが見出された。クロロホルムは45重量%まで可溶性であることが見出された。エチレングリコールは15重量%未満まで可溶性であることが見出されそして炭化水素の軽油は0.05重量%未満まで可溶性であることが見出された。

また上記化合物の試料を、米国特許第 5,125,978号 (Flynnら) に教示されているようなスポットフリー乾燥 (spot-free drying) 用途に使用する場合について評価した。水除去組成物を、0.2重量%の  $C_4F_9OC_2F_4OCF_2CONHC_2H_4OH$  を  $C_4F_9-O-C_2F_4H$  に溶解することによって製造した。この溶液を超音波浴中45℃まで加熱した。米国特許第 5,125,978号に記載の方法を用いて、ガラスとステンレス鋼製の試験クーポンを水で濡らし、次に上記溶液中に超音波で攪拌しながら浸漬した。水はすべて60秒間以内に除去された。

またこの化合物の試料は、補助溶媒 (Co-solvent) 洗浄用途におけるすすぎ剤として用いる場合について評価した (このような洗浄用途は例えば国際特許願公開第W092/22678号 (Petroferm Inc. 社) に教示されている)。デカロン酸メチルのような有機エステル類は、キャリアー液体およびすすぎ剤としてペルフルオロヘキサンを用いる2相洗浄用途における溶媒和剤として有効であることが見出されている。デカン酸メチルと  $C_4F_9OC_2F_4H$  を別個の容器に入れて超音波浴内で50℃まで加熱した。50mm×25mm×1.5mm のアルミニウムクーポンを0.0831gの炭化水素軽油で汚染された。この汚染クーポンをまずデカン酸メチル中に約60秒間浸漬し次に  $C_4F_9OC_2F_4H$  中に約60秒間浸漬させた。この  $C_4F_9OC_2F_4H$  によって、前記の軽油とデカン酸メチルは前記クーポンから100%すすぎ出された (重量差で測定)。同条件下でペルフルオロヘキサンは該軽油とデカン酸メチルを98.5%しか除去しなかった。このことは  $C_4F_9OCF_4H$  がキャリアー液体およびすすぎ剤としてペルフルオロヘキサンより有効であることを示している。

実施例7.  $CH_3OC(O)C_2F_4-O-C_2F_4-O-C_2F_4C(O)OCH_3$  からの  $HCF_2CF_2-O-CF_2CF_2-O-CF_2CF_2H$  の製造。

出発物質の  $CH_3OC(O)C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4C(O)OCH_3$  を、塩基で触媒されるマイケル付加反応でエチレングリコールをアクリロニトリルに付加し次いで酸で触媒されるメタノリシスを行うことによって調製した。この出発物質を、実施例1に記載されているのと本質的に同じ方法でフッ素化しメタノリシスに付して  $CH_3OC(O)C_2F_4-O-C_2F_4-O-C_2F_4C(O)OCH_3$  を得た。

上記フッ素化エステル1136gを、エチレングリコール2665g中KOH305.6gの混



合物に添加した。脱炭酸を実施例 1 に記載されているのと本質的に同様に実施し、相分離後、水による洗浄なしで粗生成

物を蒸留した。得られた留出物はまたメタノールを含有していたが、これを、濃硫酸で 1 回続いて水で 2 回洗浄することによって除去して、沸騰範囲が 93~94℃である所望のエーテル水素化物の生成物 695 g を得た。

実施例 8.  $C_4F_9-O-(CF_2)_5CO_2H$  からの  $C_4F_9-O-(CF_2)_5H$  の製造。

118.2 g (1.0mol) のヘキサノール, 6, -ジオール, 4.4 g の Adogen (登録商法) 464 第四級アンモニウム塩, 80.0 g (2.0mol) の NaOH および 250mL のテトラヒドロフランを還流させながら攪拌した。良好に混合するため 80mL の水を添加した。さらに 20 分後、137 g (1.0mol) の臭化ブチルを 30 分間かけて添加し、還流させながら一夜攪拌した。得られた反応混合物を 1 L の水でクエンチし、次にその上層を、下層のエーテル抽出液と合し、 $MgSO_4$  で乾燥し、ロータリーエバポレーターでストリッピングを行った。100mL  $CHCl_3$  中の上記ストリッピングを行って得た層 (151 g) に 150mL の塩化アセチルを滴下して加えて処理し、次に還流しながら 4 時間加熱して溶媒を除去し、225.4 g の液体を得た。その液体を蒸留することによって 176.0 g の留出物 (沸騰範囲: 100~104 °C / 0.9 トル) を得た。GLC によって、留出物の 56% が所望の 6-ブトキシヘキシルアセテートであり、ヘキサジオールジアセテートとシブトキシヘキサンが含有されていることが分かった。この混合物 100 g を実施例 1 に記載されているのと本質的に同じにしてフッ素化した。得られたフッ素化生成物を 10 重量%  $H_2SO_4$  水溶液 30mL で処理して室温で 2 時間振盪し、固体のフッ素化アジピン酸を濾過し、F-113 の層を分離し、 $MgSO_4$  で乾燥し次に蒸留して、116°C / 20 トルで沸騰する 96% 純度の  $C_4F_9-O-(CF_2)_5COOH$  73.4 g の主留分を得た。この留分を、10.0 g (0.25mol) の NaOH と 100mL のエチレングリコールの溶液に加え、その混合物を 120°C まで加熱して、フッ素化由来の不純物:  $C_4F_9-O-(CF_2)_5-O-C_4F_9$  をディーンスタークトラップに集めた。加熱を続けると気体が発生し始め、液体の  $C_4F_9-O-(CF_2)_5H$  (44.6 g) が該トラップに集められ 170°C で終了し

た。集めた液体をシリカゲルで乾燥し、4インチ(10.2cm)のVigreux カラムで蒸留して沸点が 131℃との物質38.8gが得られ、これをF-NMR で構造を確認したところ高純度の $C_4F_9-O-(CF_2)_5H$ であった。

実施例9.  $C_5F_{11}-O-(CF_2)_5COOH$ からの $C_5F_{11}-O-(CF_2)_5H$ の製造。

実施例8と類似の方式で、ヘキサンジオールをn-ペンチルブロミドでアルキル化し、生成物をアセチル化し、得られた粗アセテート： $C_5H_{11}-O-(CH_2)_5OC(=O)CH_3$ を蒸留し(125℃/3トルで沸騰)、得られた留出物を実施例1のフッ素化法で本質的にフッ素化した。生成したフッ素化エステルを加水分解して対応する酸を得た。そのフッ素化酸： $C_5F_{11}O(CF_2)_5COOH$ をNaOHで脱炭酸することによって 8.29 gの生成物を得た。その生成物を水で洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し次いで蒸留して、145～149℃で沸騰する $C_5F_{11}-O-(CF_2)_5H$  5.55 gを得た。

実施例10.  $C_8F_{17}-O-(CF_2)_5COOH$ からの $C_8F_{17}-O-(CF_2)_5H$ の製造。

実施例8に類似の方式で、ヘキサンジオールをn-オクチルブロミドでアルキル化し、その生成物をアセチル化し、得られた $C_8H_{17}-O-(CH_2)_6-O-COCH_3$ を実施例8と同様に直接フッ素化し次に加水分解して $C_8F_{17}-O-(CF_2)_5COOH$ を得てこれをベールフルオロヘキサンから再結晶させた。再結晶された酸(37.5 g)を 4.0 gのNaOHおよび100mLのエチレングリコールと混合して 185℃まで加熱した。生成物を水で洗浄し、残留物27.9 gを蒸留して純品の $C_8F_{17}-O-(CF_2)_5H$ 〔ミクロ沸点(micro b.p.)が195℃〕を得た。

実施例11.  $C_4F_9-O-CF_2C(CF_3)_2CF_2Cl$ からの $C_4F_9-O-CF_2C(CF_3)_2CF_2H$ の製造。

2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールのn-ブチルブロミドによるアルキル化を実施例8と本質的に同様に実施して粗モノアルキル化生成物を得、それを $SOCl_2$ で処理して、80～90℃/20～30トルで沸騰する $C_4H_9-O-CH_2C(CH_3)_2CH_2Cl$ を得た。この化合物を実施例1と同様にしてフッ素化して $C_4F_9-O-CF_2C(CF_3)_2CF_2Cl$ を得た。後者の塩化物20.0 gを水で濡らしたラネーNi 5. gおよび $NH_3$ 飽和メタノールで50mLと混合した。その混合物を、約25℃で3日間Parrの水素化装置上で振盪を続けたが、その21KPa(3psig)の水素圧の低下は大部分が1日目に起こった。生成物を、濾過で回収し、水中でクエンチして、いくらかの機械的ロスを伴い

7.9 gを得た。 $^{19}\text{F}$ -NMRによって生成物が $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{H}$  であることが確認された。100 gまでスケールアップし、生成物を蒸留して沸点が135 °Cの生成物47gを得た。

実施例12.  $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$  からの $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{H}$  の製造。

$\text{Cl}-(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CH}_2)_4\text{-Cl}$  を実施例1と同様にしてフッ素化して $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$  を得た。 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$  30.3 g、清水で濡らしたラネーNi 11.3 g およびメタノール 200mLの混合物を、数分間 $\text{NH}_3$ でパージし、次いでParr水素化装置で約25°Cにて310KPa(45psig)の水素で加圧した。17時間後、圧力は255KPa(37psig)まで降下し、混合物は酸性になった(ガラスのエッチングが認められた)。さらにアンモニアを加えて還元を続けた結果さらに62KPa(9psig)降下した。反応生成物を濾過し水中でクエンチして15.4 gの下相が得られ、これはGLC によって純度68%の $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{H}$  であることが確認された。蒸留を行って87%の純度で 121~124 °Cで沸騰する生成物を得た。

実施例13.  $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$  からの $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{H}$ と $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{H}$ の製造。

$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$  50.0 gとブタノール中30 gのZnの混合物を 110°Cで2日間攪拌した。得られた反応生成物の試料のGLC の結果は部分的な転化を示した。さらにZnを21 g添加してその混合物をさらに1日間加熱した。得られた物質の濾過と水中でのクエンチを行って27.0 gの無色の液体を得た。その生成物は、35%の $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{-O}-(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、42 %のモノ水素化物および16%の未還元のジクロリドであった。

実施例14.  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$ からの $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  の製造。

出発物質の $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ を、マイクル付加反応でヘキサノールをアクリロニトリルに付加し次いで酸で触媒されるメタノールによるエステル化を行って製造した。得られたエステルをフッ素化し次いで加水分解して $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$ を得た。

上記の酸 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$  500 gを、エチレングリコール700 gにKOH 68.7 gを溶解した溶液にゆっくり添加した。添加を終ってから、得られた均一な溶液に

追加のKOH 5 gを添加してそのpHを9にした。脱炭酸を実施例1と同様にして実施し次いで蒸留して104～107℃で沸騰する生成物327 gを製造した。その生成物を実施例3と本質的に同様に過マンガン酸カリウムで処理した。GC/MS,  $^{19}\text{F}$  NMR  $^1\text{H}$  NMRおよびIRによって生成物の構造が $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ であることが確認された。

実施例15.  $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}$ からの $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$ の製造。

エチレングリコールモノヘキシルエーテルをアセチル化することによって製造した出発物質の $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ を、本質的に実施例1の方法によってフッ素化し脱炭酸を行い146 gの $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$  (92～96℃で沸騰)を得た。

実施例16.  $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ からの $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$ の製造。

出発物質の $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ を、エチレングリコールモノイソブチルエーテルをアセチル化し次に本質的に、実施例1に記載したフッ素化とメタノリシスの方法で転化させて、118～120℃で沸騰するメチルエステル： $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ を得た。

上記メチルエステル149 gを、28.6 gのKOH含有のエチレングリコール700 gに迅速に滴下して加えた。脱炭酸を実施し、蒸留を行った後、生成物留分70 gを得たかこれは45～47℃で沸騰しGLCによって99%の純度であった。その構造は、GC/MS、 $^1\text{H}$  NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMRの分析法によって、 $\text{CF}_3-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{H}$ であることが確認された。

実施例17.  $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{O}-(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ からの $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{O}-(\text{CF}_2)_3\text{H}$ の製造。

出発物質の $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-(\text{C}_4\text{H}_8)-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ を、本質的に実施例1の方法で直接フッ素化とメタノリシスに付して $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-\text{C}_4\text{F}_8-\text{O}-(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ を製造した。その生成物56 gを、エチレングリコール250 mlにKOH 5.6 gを溶解した溶液に迅速に添加した。脱炭酸を実施し、生成物の相を分離し、食塩水で1回洗浄し、次に蒸留して、GLCで測定した結果、純度が100%の生成物(沸点155～158℃)36.6 gを得た。GC/MS,  $^1\text{H}$  と $^{19}\text{F}$ のNMRの分析結果からその生成物は $\text{C}_4\text{F}_9-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-$

$O-(CF_2)_3H$  であることが確認された。

実施例18.  $(C_2F_5)_2CF_2-O-CF_2CF_2-C(O)OCH_3$ からの $(C_2F_5)_2CF_2-O-C_2F_4H$ の製造

マイクル付加反応で2-エチルブタノールをアクリロニトリルに付加し次いで酸で触媒されるメタノールによるエステル化によって製造した出発物質 $(C_2H_5)_2CHCH_2-O-CH_2CH_2C(O)OCH_3$ を、本質的に実

施例1の方法でフッ素化とメタノリシスを行い $(C_2F_5)_2CF_2-O-CF_2CF_2-C(O)OCH_3$  (沸点 159℃)を得た。この直接フッ素化反応の収率はメチルエステルの上記出発物質に対して88%であった。

脱炭酸を実施例1と本質的に同様にして実施し、108~110℃で蒸留して145gの生成物を得た。そのIR分析結果は、 $(C_2F_5)_2CF_2-O-CF_2CF_2H$ の構造と一致した。

実施例19.  $c-C_6F_{11}CF_2-O-C_2F_4C(O)OCH_3$ からの $c-C_6F_{11}CF_2-O-C_2F_4H$ の製造。

シクロヘキシルメタノールをアクリロニトリルと反応させ次いで酸で触媒されるメタノールによるエステル化によって製造した出発物質： $c-C_6H_{11}CH_2-O-C_2F_4C(O)OCH_3$ を、本質的に実施例1の方法で、フッ素化し次にメタノール中 $BF_3$ によってメタノリシスに付して、65%の収率（フッ素化に対して）で $c-C_6F_{11}CF_2-O-C_2F_4C(O)OCH_3$ を得た。

後者のフッ素化エステル 224gを、60℃に保持した、85%KOH 28.2gとエチレングリコール 466gの溶液に添加した。得られた混合物を100℃まで加熱し、45重量%の水性KOH 5gを添加し、そのpHを7を越えるpHまで調節した。生成した混合物を蒸留することによって脱炭酸を実施した。得られた留出物の下方のフッ素化学生成物の相を留出物から分離し、同容積の水で洗浄し次に123~126℃で蒸留して、155gの生成物（99.7%の純度）を得た。その生成物をアセトン中 $KMnO_4$ で処理して $c-C_6F_{11}CF_2-O-C_2F_4H$ を得た。

実施例20.  $C_4F_9-O-C_2F_4-O-C_3F_6C(O)OCH_3$ からの $C_4F_9-O-C_2F_4-O-C_3F_6H$ の製造。

$C_4H_9-O-C_2H_4-O-C_4H_8OC(O)CH_3$ を本質的に実施例1の方法でフッ素化とメタノリシスを行った。419gの量で得られた生成物 $C_4F_9-O-C_2F_4-O-C_3F_6C(O)OCH_3$ を、エ

チレングリコール 800 g 中KOH 49.4 g の

混合物に迅速に滴下して加えた。得られた混合物を、最終のフラスコ温度190℃までゆっくり加熱した。このような加熱中、上記エステルのかん化で生成するメタノール、水および $C_4F_9-O-C_2F_4-O-C_3F_6H$  を反応混合物から蒸留した。留出物に水を加え、下方のフッ素化学生成物相(355 g)を分離し、蒸留して(120～122℃で沸騰)308 g の $C_4F_9-O-C_2F_4-OC_3F_6H$  (82%収率)を得た。

実施例21.  $C_6F_{13}-O-C_4F_8-CO_2CH_3$ からの $C_6F_{13}-O-C_4F_8-H$ の製造。

出発物質の $C_6H_{13}-O-C_5H_{10}-OC(O)CH_3$ を、1, 5-ペンタジオールを臭化ヘキシルでモノアルキル化し次いで塩化アセチルでアセチル化することによって調製した。この化合物を、実質的に実施例1の方法でフッ素化しメタノリシスに対して $C_6F_{13}-O-C_4F_8-CO_2CH_3$ (沸点: 13トルにおいて 100℃)を得た。このエステル 200 g を、KOH 30 g 含有エチレングリコール250mL に溶解して得た溶液を、水素化物の生成物が留出するまで加熱することによって、このエステルを脱炭酸した。その液体を水で洗浄し $MgSO_4$ で乾燥し、82%純度の $C_6F_{13}-O-C_4F_8-H$  128 g を得た。12枚のプレートとパックしたガラスカラムを用いて、蒸留することによって上記生成物をさらに精製した(沸点 146℃)。その構造は $^{19}F$  NMR で確認した。

実施例22.  $C_6F_{13}-O-C_3F_6-CO_2K^+$ からの $C_6F_{13}-O-C_3F_6-H$ の製造。

出発物質の $C_6H_{13}-O-C_4H_9-OC(O)CH_3$ を、臭化ヘキシルで、1, 4-ブタンジオールをモノアルキル化し次いで無水酢酸でアセチル化することによって製造した。その化合物を、本質的に実施例1の方法でフッ素化しメタノリシスに付して $C_6F_{13}-O-C_3F_6-CO_2CH_3$ を得た。このメチルエステルを過剰のKOH を用いてかん化し次いで減圧オーブンで乾燥してカリウム塩を得た。その塩 575 g を、エチレングリコール250mL 中で攪拌しながら加熱し、次いで生成物の水素化物を留出物から回収した(沸点: 129℃)。構造は $^{19}F$  NMR で確認した。

た。

実施例23.  $C_5F_{11}-O-C_4F_8-CO_2Na^+$ からの $C_5F_{11}-O-C_4F_8-H$ の製造。

出発物質の $C_5H_{11}-O-C_5H_{10}-OC(O)CH_3$ を、臭化ペンチルで1, 5-ペンタンジ

オールをモノアルキル化し次に塩化アセチルでアセチル化することによって調製した。その化合物を、本質的に実施例1の方法でフッ素化しメタノリシスに対して、 $C_5F_{11}-O-C_4F_8-CO_2CH_3$ を得た。得られたメチルエステルを過剰のNaOHでけん化し次に実施例22と本質的に同様にして脱炭酸し蒸留した。12枚のプレートをパックしたガラスカラムで蒸留して純品の $C_5F_{11}-O-C_4F_8-H$ （沸点：125℃）を得た。その構造は $^{19}F$  NMR で確認した。

実施例24.  $C_4F_9-O-C_3F_6-CO_2-Na^+$ からの $C_4F_9-O-C_3F_6-H$ の製造。

出発物質の $C_4H_9-O-C_4H_8-OC(O)CH_3$ を、臭化ブチルで、1, 4-ブタンジオールをモノアルキル化し続いて塩化アセチルでアセチル化することによって製造した。その化合物を、本質的に実施例1の方法によってフッ素化しメタノリシスに付して $C_4F_9-O-C_4F_8-CO_2CH_3$ を得た。このメチルエステルを、実施例23と同様にしてけん化し、脱炭酸し次いで粗水素化物を回収し、さらに蒸留して純品の $C_4F_9-O-C_3F_6-H$ （沸点：90℃）を得た。その構造は $^{19}F$  NMR で確認した。

実施例25. ペルフルオロエーテルカルボン酸類の界面活性剤活性の評価。

本発明の新規なペルフルオロエーテルカルボン酸類の界面活性剤活性を、これらの酸を対応するアンモニウム塩に添加させた後、DeNuoyのテンシオメーターで測定した。これらの酸は、それらの炭化水素前駆物質を直接フッ素化し次に加水分解することによって製造した。それらのアンモニウム塩は、その酸を過剰のアンモニア水で処理し次いで凍結乾燥することによって製造した。試験結果は、アンモニウム塩の親の酸（表Bからの）を列挙するト記表Cにダイン

/cmの単位で報告する。

表 C

表 B からの 親の酸	酸の融点 (°C)	表面張力 (ダイン/cm)			
		アンモニウム塩の濃度			
		50ppm	100ppm	500ppm	1000ppm
18	-1	24	21	18	
2		21	24		
4		63	59	39	29
5		33	33	26	22
7	19	37	26	19	17
6		31	23	18	17
8		33	31	26	24
9		38	24	20	18
10		38	35	24	19
27	-39	67	63	50	43
29	-9	49	43	29	23
35		18	18	16	16
25	-9	19	15	15	14
30		46	43	32	24
31		69	68	48	52
32		63	54	31	21
33		28	21	15	
40		48	41	23	19
11	49, 59	18	15	15	
14		39	31	18	
15	16, -27	30	17	17	
16		24	19	18	17
17	90	14	15	15	

実施例26. エーテルの消火剤としての評価。

本発明のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を、National Fire Protection Association 2001 Fire Protection Standardを利用し、液状化合物を取扱うため改造したカップバーナー(Cup burner)を使用して消火剤として評価した。下記表Dに示す試験結果は、これらの化合物が消火、爆発抑制のため有効な薬



剤でありかつ可燃性ガス体不活性化剤として有効な薬剤であることを示している。

表 D

薬 剤	消化濃度 (容量%)
$C_4F_9OC_2F_4H$	5.6
$HC_3F_6OC_3F_6H$	5.7

#### 実施例27. 発泡ポリウレタンの製造。

本発明のω-ヒドロフルオロアルキルエーテル化合物を、米国特許第 5,210,106号 (Damsら) に教示されている方法を用いてフォームの発泡剤として評価した。成分Aは、PAPI (登録商標) 27 すなわちDow Chemical社から入手できるイソシアネート当量が134.0 のメチレンジフェニルジイソシアネートを15.0重量部含有していた。フォームの成分Bは、Dow Chemical社から入手できるヒドロキシル数が360 のポリエーテルポリオールVoranol (登録商標) 360を10.5重量部 (pbw) ; 水 0.26pbw ; 米国特許第 3,787,351号の実施例1に記載されているようなオリゴマーのフッ素化学界面活性剤 0.26pbw ; Polycat (登録商標) 8すなわちAir Products社から入手できるN, N-ジメチルシンクロヘキシルアミン触媒 0.13 pbw ; および発泡剤として $C_4F_9OCF_2CF_2H$  1.87pbwを含有していた。

成分Bの成分を混合してエマルジョンを得て、次にこれを成分Aと混合し、2500rpm で10秒間攪拌した。フォームのクリーム時間は

約10秒であった。立上り時間と木粘着時間はそれぞれ約2分間と3分間であった。得られたポリウレタンフォームは硬質で、非常に微細な独立気泡が均一に分布していた。

#### 実施例28. $(CF_3)_3COC_2F_4OCF_2OCF_2CO_2CH_3$ の製造。

塩化メチレンをt-ブドキシエタノールでアルキル化することによって製造した前駆物質の $(t-C_4H_9OC_2H_4O)_2CH_2$ を、実施例1と本質的に同様にしてフッ素化とメタノリシスを行い、沸騰範囲が18トルで80~82℃の $(CF_3)_3COC_2F_4OCF_2OCF_2CO_2CH_3$ を得た。なその構造は<sup>19</sup>F NMR で確認した。

実施例29.  $C_8F_{17}OCF_2OC_3F_6CO_2CH_3$ からの $C_8F_{13}OCF_2OC_3F_6H$ の製造。

ブタンジオールをオクチルクロロメチルエーテルでモノアルキル化することによって、前駆物質の $C_8H_{17}OCH_2OC_4H_9OH$ を製造した。この前駆物質をまず、トリエチルアミンを含有する塩化メチレン中で塩化アセチルによってアセチル化し次にフッ素化し、得られた粗過フッ素化生成物の一部分を硫酸で処理して加水分解し次いで蒸留して、沸騰範囲が1.1 トルにて  $100 \sim 106^\circ C$  のカルボン酸： $C_8F_{17}OCF_2OC_3F_6CO_2H$ を得た。示差走査熱量測定法によって、この酸はTgが $-97.0^\circ C$ であり、 $-77.4^\circ C$ 、 $-61.5^\circ C$ および $-37.7^\circ C$ のいくつもの結晶エキソサーム(crystalline exotherm)を有しかつ $-9.0^\circ C$ に広範囲の融点をもっている。

上記粗過フッ素化生成物のもう一つの部分を実施例1と本質的に同様にしてメタノリシスに付して、沸騰範囲が25トルにて  $124 \sim 130^\circ C$  の $C_8F_{17}OCF_2OC_3F_6CO_2CH_3$ を得た。後者のメチルエステルを実施例1の方法を用いて脱炭酸を行って、沸騰範囲が  $178 \sim 183^\circ C$  の $C_8F_{17}OCF_2OC_3F_6H$ を得た。なおこの水素化合物と前駆物質のフッ素化エステルの構造は $^{19}F$  NMR で確認した。

実施例30.  $C_8F_{17}O(C_2F_4O)_2CF_2CO_2H$ の製造。

前駆物質を、臭化オクチルでトリエチレングリコールをモノアルキル化し次いでアセチル化することによって製造した。その前駆物質を実施例1と同様にしてフッ素化し、硫酸で処理して加水分解し次いで蒸留した。生成物の $C_8F_{17}O-(C_2F_4O)_2CF_2CO_2H$ は、沸騰範囲が1.4 トルにて  $105 \sim 110^\circ C$  で融点が $24^\circ C$ であった。

実施例31.  $CH_3O(CO)C_3F_6OC_3F_6COOCH_3$ からの $HC_3F_6OC_3F_6H$ の製造。

出発前のジアセテートすなわち $CH_3C(O)OC_4H_9O-(C_4H_8O)_n C_4H_9OC(O)CH_3$ を、塩化アセチルでポリテトラメチレングリコール(平均分子量250)をアセチル化することによって製造した。このジアセテートを、実施例1に記載されているのと本質的に同じフッ素化とメタノリシスの方法によって $CH_3OC(O)C_3F_6O-(C_4F_8O)_n C_3F_6COOCH_3$ に変換した。得られたジエステルの混合物1400 gを、10プレートガラスをバックしたカラムで蒸留して $CH_3OC(O)C_3F_6OC_3F_6COOCH_3$ を単離した。

単離した上記フッ素化学生成物 278 gを、72 gのKOH 含有エチレングリコール 250mL と混合した。得られた混合物を、実施例1と本質的に同様にして加熱し蒸留

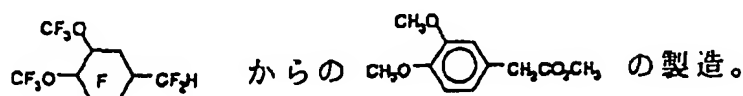
して生成物： $\text{HC}_3\text{F}_6\text{OC}_3\text{F}_6\text{H}$  (沸点：84℃) を回収した。生成物の構造は $^{19}\text{F}$  NMR で確認した。

実施例32.  $n\text{-C}_{12}\text{F}_{25}\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CO}_2\text{H}$  の製造。

前駆物質の  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$  を、 $n$ -トデシルブロミドでトリエチレングリコールをモノアルキル化することによって調製した。アセチル化を行った後、得られた生成物を実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、得られたフッ素化生成物を濃縮し、水300mL 中NaOH55.0gで処理した。蒸気浴上で5時間加熱した後、生成物を、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の50重量%水溶液の過剰量を用いて酸性にし、次いで蒸気浴上で約60℃まで予め加熱したFluoriner1 (登録商標) Fc-75の過フッ素化液体 ( $\text{C}_8$ 過フッ素化化学薬剤の混合物、沸点：103℃) で抽

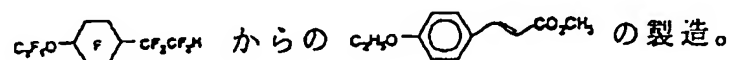
出した。蒸留して純品の  $n\text{-C}_{12}\text{F}_{25}\text{OC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{CO}_2\text{H}$  ( $T_g = -62.7^\circ\text{C}$  および  $T_m = 69.2^\circ\text{C}$ 、DSC で測定) を得た。

実施例33.



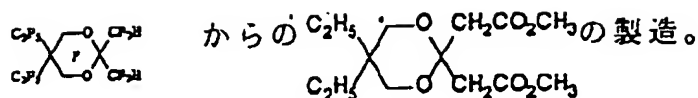
出発物質の 2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) 酢酸メチルを実施例1と本質的に同様にしてフッ素化し次に加水分解してペルフルオロ - 2 - (3, 4 - ジメトキシシクロヘキシル) 酢酸を得た。次にこれを実施例1に記載されているのと同質的に同じにして脱炭素酸して上記過フッ素化エーテル水素化物を得た。

実施例34.



出発物質の 3 - (4 - エトキシフェニル) - トランス - 2 - プロペン酸メチルを、4 - エトキシベンズアルデヒドとマロン酸と縮合させ次いでエステル化することによって調製した。このメチルエステルを実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、メタノリシスに対し次いで脱炭酸を行って、上記過フッ素化エーテル水素化物を得た。

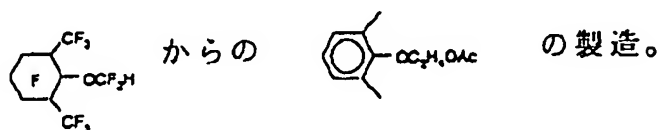
実施例35.



出発物質を、2, 2-ジエチルプロパンジオールと3-オキソグルタン酸ジメチルを縮合させて製造した。そのジメチルエステルを実施例1と本質的に同じにしてフッ素化しメタノリシスに付してジ

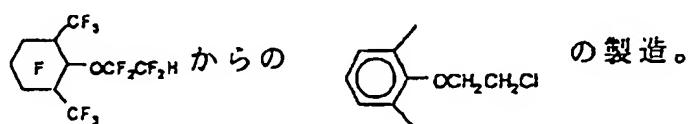
エステルとし、次いで脱炭酸して上記過フッ素化エーテル水素化物を製造した。

実施例36.



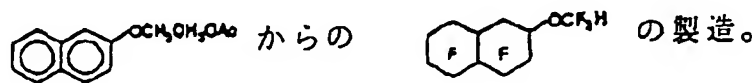
出発物質を、2, 6-ジメチルフェノールと炭酸エチレンを反応させ次に塩化アセチルでアセチル化することによって製造した。そのアセテートを実施例1と本質的に同じにしてフッ素化しメタノリシスに付し次いで脱炭酸を行い、上記過フッ素化エーテル水素化物（沸点 132℃）を製造した。

実施例37.



出発物質を、塩化チオニルで2-(2, 6-ジメチルフェニルオキシ)エタノール（実施例36由来）を処理することによって製造した。その出発物質を実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、得られた塩化物を実施例12に記載したのと本質的に同じにしてラネーNiで還元して上記過フッ素化エーテル水素化物を製造した。

実施例38.



出発物質を、炭酸エチレンにβ-ナフトールを付加し次いで塩化アセチルでアセチル化することによって調製した。出発物質のアセテートを実施例1と本質的

に同じにしてフッ素化し、メタノリシスに付し次いで脱炭酸を行って上記過フッ素化エーテル水素化物（沸点 171℃）を製造した。

実施例39.  $C_5H_{11}OCH_2C(CH_3)_2CH_2Cl$  からの  $C_5F_{11}OCF_2C(CF_3)_2CF_2H$  の

製造。

出発物質を、実施例11で先に述べたのと本質的に同じにして製造した。得られたエーテルクロリドを実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、生成した塩素物を実施例11に記載したのと本質的に同様にラネーNiで還元して上記過フッ素化エーテル水素化物（沸点 148℃）を製造した。

実施例40.  $(C_4H_9O)_2CHCH_2Cl$  からの  $(C_4F_9O)_2CFCF_2H$  の製造。

出発物質を、2-クロロアセトアルデヒドに2-ブタノールを付加することによって製造し、次に実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、生成した塩化物を実施例11に記載したのと本質的に同じにしてラネーNiで還元して上記過フッ素化エーテル水素化物を製造した。

実施例41.  $CH_3O(CH_2)_{10}OAC$  からの  $CF_3O(CF_2)_9H$  の製造。

出発物質を、硫酸ジメチルで1, 10-デカンジオールをモノアルキル化し次に塩化アセチルでアセチル化することによって製造した。そのアセテートを実施例1と本質的に同じにしてフッ素化し、加水分解し次いで脱炭酸して上記過フッ素化エーテル水素化物を製造した。

実施例42.  $C_9H_{19}OC_2H_4OAc$  からの  $C_7F_{19}OCF_2H$  の製造。

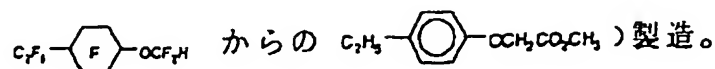
出発物質を、n-ノニルブロミドでエチレングリコールをモノアルキル化し次に塩化アセチルでアセチル化することによって製造した。そのアセテートを実施例1と本質的に同様にフッ素化し、加水分解し次いで脱炭酸して上記過フッ素化エーテル水素化物（沸点 155℃）を得た。

実施例43.  $(\text{イソ}-C_3H_7)_2CHOC_2H_4CO_2CH_3$  からの  $(\text{イソ}-C_3F_7)_2CFOC_2F_4H$  の製造。

出発物質を、アクリロニトリルに2, 4-ジメチル-3-ペタノールをマイケル付加反応で付加し次にメタノリシスに付してメチルエステルにすることによって製造した。このエステルを、実施例1と本質的に同様にフッ

素化し、加水分解し次いで脱炭酸を行い、上記過フッ素化エーテル水素化物を製造した。

実施例44.



出発物質を、クロロ酢酸メチルで4-エチルフェノールをアルキル化することによって製造した。そのエステルを、実施例1と本質に同じようにしてフッ素化し、加水分解し次いで脱炭酸して上記過フッ素化エーテル水素化物（沸点 131℃）を製造した。

実施例45. 大気中での寿命および沸点の比較

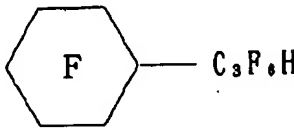
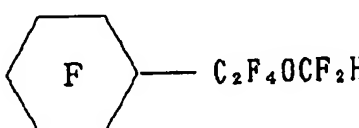
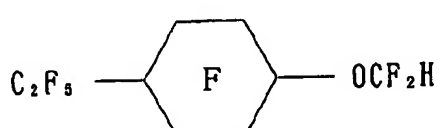
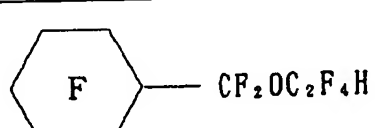
各種試料の化合物の大気中での寿命を、Y.Tang, "Atmospheric Fate of Various Fluoro carbons", M.S.Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1993年)に記載の方法によって算出した。下記の表に示すように、エーテルの酸素原子と末端の水素原子の間に2個以上の炭素原子を有するエーテル水素化物化合物の大気中での寿命は、エーテルの酸素原子と末端の水素原子の間に炭素原子を1個しかもっていないエーテル水素化物化合物の大気中での寿命よりかなり短い。本発明のこれらの化合物は、大気中での寿命が短いので、環境的に一層許容可能である。

化 合 物	大 気 中 に お け る 寿 命 ( 年 )
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{H}$	> 170
$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCF}_2\text{H}$	> 170
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$	80

さらに以下の表に示すように、エーテルの酸素原子と末端の水素

原子の間に2個以上の炭素原子を有するエーテル水素化物化合物は、類似の非エーテル化合物より沸点が低くそしてエーテルの酸素原子と末端の水素原子との間に1個しか炭素原子をもっていない類似のエーテル水素化物化合物より沸点がかなり低い。本発明の化合物は、予想外に沸点が低いので、プラスチックのような温

度感受性基板が関連するプロセスで有用な化合物になる（例えば、気相クリーニングの場合、基板は沸騰流体の凝縮蒸気内ですすぎ、そして凝縮加熱の場合、基板は沸騰流体中に浸漬して加熱する）。このような用途では、基板の損傷を避けるため低沸点の流体の方が好ましい。沸点は、炭素原子の数が少ない化合物を選択することによって低下させることができることは公知であるとはいえ、このような選択をすると、溶解力のような他の特性に悪影響を及ぼすことに加えて沸点が25℃以上も低下することがある。

化 合 物	沸 点 (°C)
$C_8F_{17}CF_2H$	136
$C_8F_{17}OCF_2H$	139
$C_7F_{15}OC_2F_4H$	131
	126
	134
	131
	125
$C_9F_{19}CF_2H$	154
$C_9F_{19}OCF_2H$	155
$C_8F_{17}OC_2F_4H$	148
$C_6F_{13}OC_4F_8H$	149
$C_5F_{11}OC_5F_{10}H$	150

本発明の範囲と思想から逸脱することなく本発明を種々改変することは当該技術分野の当業者にとって明らかになるであろう。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 95/06110		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C43/12 C07C59/135 C07C69/708 C07C41/18 C07C41/24 B01D12/00 B23K35/38 C08G18/08 A62D1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C B01D B23K C08G A62D F26B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,O 261 501 (HOECHST) 30 March 1988 ---	1,2
X	JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol.10, no.1, July 1977, LAUSANNE CH pages 75 - 80 O. D. DENSON ET AL 'Synthesis of some perfluoroalkylether compounds' ---	1,2
X	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, vol.10, no.6, December 1973, PROVO US pages 943 - 946 T. S. CROFT ET AL 'Fluoroalkyl-s-triazines' see paragraph bridging pages 944 and 945 --- -/--	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 September 1995		Date of mailing of the international search report 22.09.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1211, 6800 SV Dordrecht NL - 2280 HV Rijswijk T'd. (+31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wright, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 95/06110

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TETRAHEDRON LETTERS., vol.30, no.48, 1989, OXFORD GB pages 6717 - 6720 CHANG-MING HU ET AL 'Mechanistic study on the photooxidation of perhalofluoroalkyl sulfonates' ---	1,2
X	US,A,3 706 773 (L. G. ANELLO ET AL) 19 December 1972 see examples 7-10,12-14,16-18 ---	10
X	US,A,3 674 800 (R. F. SWEENEY ET AL) 4 July 1972 see examples 1,5 ---	10
X	US,A,3 766 274 (L. G. ANELLO ET AL) 16 October 1973 see examples 12,13 ---	10
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY OF THE USSR., vol.15, no.7, July 1979, NEW YORK US pages 1264 - 1271 V. V. BERENBLIT ET AL 'Synthesis and some transformations of derivatives of perfluoroalkoxycarboxylic acids' see pages 1266 and 1268, compound nos.VII-X,XXXIII ---	10
A	FR,A,1 373 014 (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 17 August 1964 see page 5, column 2; claims -----	5

Form PCT/IS/210 (continuation of second sheet) (July 1997)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat. I Application No  
 PCT/US 95/06110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0261501	30-03-88	DE-A- 3631560 DE-A- 3785121	14-04-88 06-05-93
US-A-3706773	19-12-72	BE-A- 714159 BE-A- 714160 BE-A- 714161 BE-A- 714162 DE-A- 1768286 DE-A- 1768287 DE-A- 1768288 DE-A- 1770262 FR-A- 1574801 FR-A- 1578003 FR-A- 1599703 FR-A- 1580225 GB-A- 1224771 GB-A- 1224773 GB-A- 1224772 GB-A- 1224774 NL-A- 6805860 NL-A- 6805861 NL-A- 6805862 NL-A- 6805864 US-A- 3514487 US-A- 3577465 US-A- 3647887 US-A- 3697564 US-A- 3781370	16-09-68 16-09-68 16-09-68 16-09-68 28-10-71 18-11-71 18-11-71 30-03-72 18-07-69 14-08-69 20-07-70 05-09-69 10-03-71 10-03-71 10-03-71 10-03-71 28-10-68 28-10-68 28-10-68 28-10-68 26-05-70 04-05-71 07-03-72 10-10-72 25-12-73
US-A-3674800	04-07-72	DE-A- 2017399 FR-A- 2037675	15-10-70 31-12-70
US-A-3766274	16-10-73	DE-A- 2051551 GB-A- 1308794	29-04-71 07-03-73
FR-A-1373014	04-01-65	NONE	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(1) national application No.

PCT/US 95/06110

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item I of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claim 9 : the search has been limited to the preparation of ethers  
Claims 10 and 11 : the documentary search has been limited to acids,  
salts and esters (Rule 33.3 PCT)
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	弁内整理番号	F I	
C 0 7 C 217/08		7457-4H	C 0 7 C 217/08	
235/04		9547-4H	235/04	
255/13		9357-4H	255/13	
265/04		9451-4H	265/04	
309/65		7419-4H	309/65	
C 0 7 D 319/04		9454-4C	C 0 7 D 319/04	
C 0 7 F 7/18		9636-4H	C 0 7 F 7/18	E
		9636-4H		G
C 0 8 G 18/00		8620-4J	C 0 8 G 18/00	H
C 0 8 J 3/20	C F J	9543-4F	C 0 8 J 3/20	C F J Z
9/14	C F F	9349-4F	9/14	C F F
C 0 9 K 3/00	1 1 1	7419-4H	C 0 9 K 3/00	1 1 1 A
21/08		9049-4H	21/08	
C 1 0 M 105/54		7011-4H	C 1 0 M 105/54	
C 1 1 D 7/28		9546-4H	C 1 1 D 7/28	
// H 0 5 K 3/26		7511-4E	H 0 5 K 3/26	E

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, CN, JP, RU

(72) 発明者 フライン, リチャード エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427 (番地なし)

(72) 発明者 ゲラ, ミゲル エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427 (番地なし)

(72) 発明者 オーウェンス, ジョン ジー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 33427 (番地なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**